

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2003年4月3日 (03.04.2003)

PCT

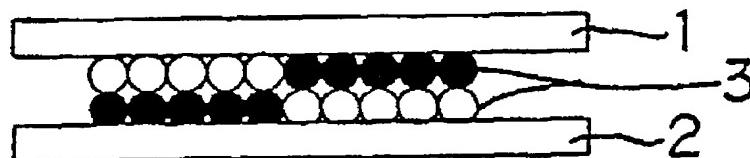
(10)国際公開番号
WO 03/027764 A1

(51) 国際特許分類:	G02F 1/17		
(21) 国際出願番号:	PCT/JP02/09620	特願 2001-320966 2001年10月18日 (18.10.2001)	JP
(22) 国際出願日:	2002年9月19日 (19.09.2002)	特願 2001-373290 2001年12月6日 (06.12.2001)	JP
(25) 国際出願の言語:	日本語	特願 2001-396743 2001年12月27日 (27.12.2001)	JP
(26) 国際公開の言語:	日本語	特願 2001-396745 2001年12月27日 (27.12.2001)	JP
(30) 優先権データ:		特願 2001-396746 2001年12月27日 (27.12.2001)	JP
特願2001-284843	2001年9月19日 (19.09.2001)	特願 2001-396747 2001年12月27日 (27.12.2001)	JP
特願2001-284845	2001年9月19日 (19.09.2001)	特願 2001-396748 2001年12月27日 (27.12.2001)	JP
特願2001-289422	2001年9月21日 (21.09.2001)	特願 2001-396744 2001年12月27日 (27.12.2001)	JP
特願2001-289423	2001年9月21日 (21.09.2001)		
特願 2001-313420	2001年10月11日 (11.10.2001)	特願 2001-313421 2001年10月11日 (11.10.2001)	JP
		特願 2001-313422 2001年10月11日 (11.10.2001)	JP
特願 2001-313423	2001年10月11日 (11.10.2001)	特願 2001-320967 2001年10月18日 (18.10.2001)	JP
特願 2001-320968	2001年10月18日 (18.10.2001)	特願 2001-320968 2001年10月18日 (18.10.2001)	JP
		(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).	
		(72) 発明者; および	
		(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 薬師寺学(YAKUSHIJI,Gaku) [JP/JP]; 〒207-0022 東京都大和市桜が丘2-223-1 Tokyo (JP). 北野創(KITANO,Hajime) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市小川東町3-5-5 Tokyo (JP). 村田和也(MURATA,Kazuya) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市小川東町3-5-5 Tokyo (JP).	

[続葉有]

(54) Title: PARTICLES AND DEVICE FOR DISPLAYING IMAGE

(54) 発明の名称: 画像表示用粒子及び画像表示装置



WO 03/027764 A1

(57) Abstract: Particles for use in an image displaying device to display and erase images repeatedly through the flight or movement of particles by Coulomb force or the like, wherein the particles are coated with a resin; the particles are controlled with respect to the span of the distribution of particle diameters, the attenuation of electric charge, the change of surface hardness with temperature, tensile strength at break, Izod impact strength (with notch), Taber abrasion, tensile modulus, bending modulus or tear strength; the particles are composite particles; the particles are treated with a solution of an electric charge controlling agent; the particles are coated with a resin by the spray of a solution of the resin; the particles have one or more outer resin layers comprising a component having a refractive index different from that of the center portion thereof; and/or the particles comprises a resin component prepared by polymerizing a specific monomer. The above particles can be suitably used for providing stable images.

[続葉有]



二瓶 則夫 (NIHEI,Norio) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都 小平市小川東町 3-5-5 Tokyo (JP). 高木 光治 (TAKAGI,Koji) [JP/JP]; 〒211-0051 神奈川県 川崎市中原区宮内 3-21-33-304 Kanagawa (JP). 増田 善友 (MASUDA,Yoshitomo) [JP/JP]; 〒205-0023 東京都 羽村市神明台 3-5-28 Tokyo (JP). 川越 隆博 (KAWAGOE,Takahiro) [JP/JP]; 〒359-1105 埼玉県 所沢市青葉台 1302-57 Saitama (JP).

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI,Tamotsu); 〒105-0001 東京都 港区虎ノ門3丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,

OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、クーロン力などを利用した粒子の飛翔に伴い、画像を繰り返し表示、消去できる画像表示装置において、安定した画像を得ることができるものである。

本発明は、この目的を、樹脂でコーティングされている粒子とする、粒子系分布のスパン、電荷減衰性、表面硬さの温度変化、破断強さ、アイソット衝撃強さ（ノッチ付き）、テーパー摩耗量、引張弾性率、曲げ弾性率または引裂強さを制御した粒子とする、複合粒子とする、荷電制御剤の溶液により表面処理した粒子とする、樹脂を溶解した溶液を噴霧して樹脂コーティングした粒子とする、中心成分とは屈折率の異なる成分からなる1層以上の樹脂層を持つ粒子とする、特定のモノマーを重合してなる樹脂成分を含有する粒子とすることにより達成した。

明細書

画像表示用粒子及び画像表示装置

5 技術分野

本発明は、クーロン力などを利用した粒子の飛翔移動に伴ない、画像を繰り返し表示、消去できる画像表示装置において用いられる画像表示用粒子及び該粒子を用いた画像表示装置に関する。

10 背景技術

液晶（LCD）に代わる画像表示装置として、電気泳動方式、エレクトロクロミック方式、サーマル方式、2色粒子回転方式などの技術を用いた画像表示装置（ディスプレイ）が提案されている。

これらの画像表示装置は、LCDに比べて、通常の印刷物に近い広い視野角が得られる、消費電力が小さい、メモリー機能を有している等のメリットから、次世代の安価な表示装置として考えられ、携帯端末用表示、電子ペーパー等への展開が期待されている。

最近、分散粒子と着色溶液からなる分散液をマイクロカプセル化し、これを対向する基板間に配置する電気泳動方式が提案されている。しかしながら、電気泳動方式では、低比重の溶液中に酸化チタンなどの高比重の粒子を分散させているために、沈降しやすく、分散状態の安定性維持が難しく、また、色をつけるために溶液に染料等を添加しているために長期保存性に難があり、画像繰り返し安定性に欠けるという問題を抱えている。マイクロカプセル化にしても、セルサイズをマイクロカプセルレベルにし、見かけ上、このような欠点が現れ難くしているだけで、本質的な問題は何ら解決されていない。

以上のような溶液中の挙動を利用した電気泳動方式に対し、最近では溶液を使わず、色と帯電極性が異なる2種類の粒子を2枚の基板

間において、電界をかけて互いに異なる方向の基板に飛翔付着させて表示する装置も提案されている。〔日本画像学会”Japan Hardcopy’99”（1999年7月21～23日）論文集第249～252頁など〕

このような乾式表示装置の動作メカニズムは、色および帯電極性の異なる2種類の粒子を混合したものを電極盤で挟み込み、電極盤に電圧を印加することで極盤間に電界を発生させて極性の異なる帶電粒子を異なる方向へ飛翔させることにより表示素子として使用するものである。

これらは、粒子と基板から成る気体中の粒子挙動を利用した乾式表示装置であり、溶液を全く用いないために、電気泳動方式で問題となっていた粒子の沈降、凝集等の問題は解決され、粒子の移動抵抗が小さく応答速度が早いという長所がある。

しかし、このような乾式表示装置では、次のような問題があった。

(1) 基板の一部に電荷輸送層、更には電荷発生層を配置するために構造が複雑になると共に、導電性粒子から電荷を一定に逃がすことが難しく、安定性に欠ける。

(2) 駆動電圧が大幅に大きくなり、粒子移動が電気泳動方式では数十ボルト程度で可能であったのに対し、数百ボルト以上でないと粒子を移動できない。

(3) 粒子自身の帶電量は、電界により発生する力や、粒子同士ないしは極盤における付着力を制御する際に最も重要なパラメータである。

しかしながら、粒子の帶電性は粒子自身の材質によって支配され、粒子自体で精度良く帶電量制御をすることは困難である。

また、微粒子を表示素子として考えた場合、色調はコントラストが明確となるよう白色および黒色の粒子であることが必須となる。これに対して汎用樹脂による重合微粒子はクリア色を呈しており、それが微粒子となった場合には光の乱反射により白色用の粒子として使用す

ることが可能となる。しかしながら、黒色粒子を得るには粒子の重合過程でカーボンなどの顔料や染料を内添させる必要があり、それを達成するには非常に困難である。

(4) 粒子が繰り返し安定して移動するために、粒子間あるいは粒子と基板間の付着力を低減する必要がある。このため、粒子を低付着性の樹脂でコーティングする方法が考えられるが、通常の湿式処理では、乾燥時に粒子が凝集してしまうため粉碎工程が必要である。

(5) 粒子は、一般的に水系の分散媒に樹脂粒子の液滴を分散させる懸濁重合や乳化重合等の方法を用いて球状粒子を作製しているが、白色粒子を作製する際には、顔料として酸化チタン、酸化亜鉛、酸化珪素等を含有させるが、これらの顔料は粒子自体を形成する樹脂に比べて比重が重く、液滴よりも水への親和性が高いこともあって均一にかつ充分量を粒子に含有させることが難しい。

また、樹脂単体であっても不定形粒子を用いれば表面での光の乱反射により白色に見せることが可能であるが、粒子を飛翔させるタイプの画像表示装置では、流動性の問題から、粒子は球形が理想的であり、不定形粒子は、構造的な障害により飛翔し難く、大きな駆動電圧が必要である。

(6) 粒子は、一般的に水系の分散媒に樹脂粒子の液滴を分散させる懸濁重合や乳化重合等の方法を用いて球状粒子を作製しているが、印加された電圧の極性によって飛翔する方向が決定されるように正負いずれかに性格付けされなければならず、また、飛翔の高効率化からも、充分な帯電量が必要である。

(7) 電界を形成した際に粒子の理想的な飛翔が行なわれず、表示画面のコントラストが不十分で良好な画像が安定して得られない。

本発明は、以上のような状況下で、乾式表示装置における上記のような問題を解決し、次のような特性を有する画像表示用粒子及び画像表示装置を提供することを目的とするものである。

- (a) 安定性、特に繰り返し耐久性に優れる。
- (b) 安定性、特に、メモリー性に優れる。
- (c) 安定性、特に、温度変化への対応性に優れる。
- (d) 粒子への帯電性の付与が充分に行なわれ、電界を形成した際に粒子の理想的な飛翔が行なわれ、コントラストが十分で良好な画像が安定して得られる。
- (e) 粒子の凝集が防止され、安定性に優れた画像を表示し得る。
- (f) 低い駆動電圧で白色が明瞭に表示される。
- (g) 正負の性格付けと帯電量の確保が容易であり、帯電量の制御が可能である。
- (h) 電界を形成した際に粒子の理想的な飛翔が行なわれ、表示画面のコントラストが十分で良好な画像が安定して得られる。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、次のようなことを見出し、当該知見に基き本発明を完成した。

- ①樹脂でコーティングされている粒子とすることにより、画像表示装置の高機能化を図ることができ、耐久性を向上させることができる。
- ②粒子径分布のスパンの小さい粒子とすることにより、コントラスト比が高い画像が得られ、耐久性を向上させることができる。
- ③電荷減衰性に優れた、即ち、電荷減衰の遅い粒子とすることにより、安定性、特にメモリー性に優れる画像表示装置が得られる。
- ④0℃における表面硬さに対する100℃における表面硬さの比を制御した粒子とすることにより、安定性、特に温度変化への対応に優れる画像表示装置が得られる。
- ⑤破断強さを制御した粒子とすることにより、安定性、特に温度変化への対応に優れる画像表示装置が得られる。
- ⑥アイソット衝撃強さ（ノッチ付き）を制御した粒子とすることにより、安定性、特に温度変化への対応に優れる画像表示装置が得られる。
- ⑦テーバー摩耗量を制御した粒子とすることにより、安定性、特に温

度変化への対応に優れる画像表示装置が得られる。

⑧引張弾性率を制御した粒子とすることによって、安定性、特に繰返し耐久性に優れた画像を表示できる画像表示装置が得ることができる。

⑨曲げ弾性率を制御した粒子とすることによって、安定性、特に繰返し耐久性に優れた画像を表示できる画像表示装置が得ることができる。

⑩引裂強さを制御した粒子とすることによって、安定性、特に繰返し耐久性に優れた画像を表示できる画像表示装置が得ることができる。

⑪母粒子と子粒子からなる複合粒子とすることにより、低い駆動電圧で繰返し耐久性に優れた画像を表示することができ、安価で、かつ、安定性向上と駆動電圧低減の両立を達成した画像表示装置が得られる。

⑫微粒子を荷電制御剤の溶液により表面処理した粒子とすることによって、粒子への帯電性の付与が充分に行なわれ、電界を形成した際に粒子の理想的な飛翔が行なわれ、コントラストが十分で良好な画像が安定して得られる。

⑬樹脂を溶解した溶液を噴霧することによって樹脂コーティングした粒子とすることにより、粒子の凝集が防止され、繰り返し表示に対する寿命の長い、安定性に優れる画像が容易に得られる。

⑭球形の中心成分の外層に、中心成分とは屈折率の異なる成分からなる1層以上の樹脂層を持つ粒子とすることにより、小さい駆動電圧で白色が明瞭に表示され、応答速度が速く、繰り返し表示に対する寿命の長い画像表示装置が得られる。

⑮不定形粒子を内包し、該不定形粒子の周囲に該不定形粒子とは屈折率の異なる成分からなる1層以上の樹脂構造を持つ球形粒子とすることにより、小さい駆動電圧で白色が明瞭に表示され、応答速度が速く、繰り返し表示に対する寿命の長い画像表示装置が得られる。

⑯アクリル系モノマー、メタクリル系モノマーおよびスチレン系モノマーから選ばれた1種以上のモノマーを重合してなる樹脂成分を含有する粒子とする、正負の性格付けと表面荷電密度の確保が容易であり

、モノマーの選択と配合割合により帯電の制御が可能であり、応答速度が速く、繰り返し表示に対する寿命の長い画像表示装置が得られる。
 ⑩ 2種以上の色及び帯電特性の異なる粒子からなる場合において、2粒子間の表面荷電密度の差が $5 \sim 150 \mu C/m^2$ の2種以上の粒子とすることにより、電界を形成した際に粒子の理想的な飛翔が行なわれ、コントラストが十分でムラのない良好な画像が安定して得られる。

すなわち、本発明は、

少なくとも一方が透明な対向する基板間に、1種以上の粒子を封入し、この基板間に電界を与えて、前記粒子を飛翔移動させて画像を表示させる画像表示装置において用いられる画像表示用粒子であって、少なくとも1種の粒子が、以下の要件の何れか1以上を満たすものである、画像表示用粒子及び当該粒子を用いた画像表示装置である。

- (1) 樹脂でコーティングされたものである。
- (2) 下記式に示される、粒子径分布のスパン (Span) が5未満である。

$$\text{Span} = (d_{0.9} - d_{0.1}) / d_{0.5}$$

(但し、粒子径分布で、 $d_{0.1}$ はこれ以下の粒子の比率が10%である粒子径 (μm) 、 $d_{0.5}$ は粒子の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径 (μm) 、 $d_{0.9}$ はこれ以下の粒子の比率が90%である粒子径 (μm) である。)

- (3) 粒子の表面と1mmの間隔をもって配置されたコロナ放電器に、8KVの電圧を印加してコロナ放電を発生させて表面を帯電させた場合に、0.3秒後における前記粒子の表面電位が300Vより大きい。
- (4) 0°Cにおける表面硬さに対する100°Cにおける表面硬さの比が1.7以下である。
- (5) 破断強さが20MPa以上である。
- (6) アイゾット衝撃強さ（ノッチ付き）が100J/m以上である。
- (7) テーバー摩耗量が22mg以下である。
- (8) 引張弾性率が24.5MPa以上である。

- (9) 曲げ弾性率が 44.1 MPa 以上である。
- (10) 引裂強さが 100 kg/cm 以上である。
- (11) 母粒子と少なくとも 1 種の子粒子とから構成された複合粒子である。
- 5 (12) 微粒子を荷電制御剤の溶液により表面処理して得られたものである。
- (13) 粒子に樹脂を溶解した溶液を噴霧することによって樹脂をコーティングしたものである。
- 10 (14) 球形の中心成分の外層に、中心成分とは屈折率の異なる成分からなる 1 層以上の樹脂層を樹脂をコーティングすることにより形成したものである。
- (15) 不定形粒子を内包し、該不定形粒子の周囲に不定形粒子とは屈折率の異なる成分からなる 1 層以上の樹脂層を樹脂をコーティングすることにより形成したものである。
- 15 (16) アクリル系モノマー、メタクリル系モノマーおよびスチレン系モノマーから選ばれた 1 種以上のモノマーを重合してなる樹脂成分を含有するものである。

図面の簡単な説明

20 図 1 は、本発明の画像表示装置の構造を示す説明図である。

図 2 は、本発明の画像表示装置における基板の形状の一例を示す図である。

25 図 3 は、本発明の画像表示装置における基板の形状の他の例を示す図である。

図 4 は、本発明の画像表示装置における基板の形状の他の例を示す図である。

図 5 は、樹脂でコーティングされている粒子の構造を示す図である。

図 6 は、表面電位の測定に用いられる CRT 2000 の説明図である。

図 7 は、本発明の画像表示装置における表示方式を示す説明図である。

図 8 は、本発明の画像表示装置における表示方式を示す説明図である。

図 9 は、本発明の画像表示装置の構造を示す説明図である。

図 10 は、本発明の画像表示装置における隔壁の形状の一例を示す図である。
5

図 11 は、本発明の画像表示装置においてスクリーン印刷法により隔壁を形成する際の工程の説明図である。

図 12 は、本発明の画像表示装置においてサンドブラスト法により隔壁を形成する際の工程の説明図である。
10

図 13 は、本発明の画像表示装置において感光体ペースト法により隔壁を形成する際の工程の説明図である。

図 14 は、本発明の画像表示装置においてアディティブ法により隔壁を形成する際の工程の説明図である。

図 15 は、実施例における最低駆動電圧の測定法を示す説明図である。

15 図中の符号は、各々次の意味を有する。

1、2：基板

3：粒子

4：隔壁

5：スペーサー

20 6：樹脂

7：ロール形状帶電部材

8：シャフト

9：チャック

10：コロトロン放電器

25 11：表面電位計

発明を実施するための最良の形態

本発明の画像表示用粒子を使用する画像表示装置は、少なくとも一

方が透明な対向する基板間に 1 種以上の粒子を封入し、この基板間に電極から電界を与えて、クーロン力などにより粒子を飛翔移動させ画像を表示する装置である。

図 1 はこの画像表示装置の構造を示す説明図である。図 1 において 5 対向する基板 1、基板 2 が所定の間隔で設置されており、1 種以上の粒子（図 1 においては、2 種の色の異なる粒子）3 が封入されている。

基板 1、基板 2 の少なくとも一方は装置外側から粒子の色が確認できる透明基板であり、可視光の透過率が高くかつ耐熱性の良い材料が好適である。

10 画像表示装置としての可撓性の有無は用途により適宜選択され、例えば、電子ペーパー等の用途には可撓性のある材料、携帯電話、PDA、ノートパソコン類の携帯機器表示等の用途には可撓性のない材料が用いられる。

この画像表示装置において粒子にかかる力は、粒子同士のクーロン 15 力により引き付けあう力、分子間力、極板とのクーロン力、さらには水架橋力、重力などが考えられる。

これらの総合的な力と電界によって粒子に働きかけられる力との相対関係により電界による力が上回った際に粒子自身の飛翔移動が起こることとなるが、かかる画像表示用粒子には、種々の特性が要求される。

20 本発明の画像表示用粒子は、前述のような要件（1）～（16）の何れか 1 以上を満たすものとすることにより、かかる種々の要求特性を満たすものとしたものである。

画像表示用粒子を樹脂でコーティングしたものであるという要件（25 1）について述べる。

画像表示用粒子は、均一に、かつ、繰り返し安定的に移動するよう に、すなわち、均一な、かつ、耐久変化の少ないクーロン力などを受けるように粒子を設計する必要がある。

しかしながら、従来の技術によっては、クーロン力など（粒子移動）に重要な粒子帯電性と、表示に重要な粒子色特性とを両立させるのは困難であり、事実、同色で帯電性を故意に変量させた粒子は無いに等しい。荷電制御剤を粒子表面に固着させるという手段も考えられるが、粒子が往復移動する際に粒子表面がこすられるために、耐久変化の少ない帯電性を粒子に付与することは難しい。

要件（1）はかかる問題を解決したものであり、粒子表面を所望の帯電性が得られる樹脂をコーティングすることにより、同色で帯電性をコーティング樹脂種により精度良く定量的に制御でき、また、粒子が往復移動し表面がこすられて摩耗しても相当の樹脂厚みにしておけば常に同種の樹脂が粒子表面に存在するために耐久変化の少ない帯電性を付与することができる、画像表示用粒子を得るものである。

また、要件（1）を満たすに際して、コーティングする樹脂に電荷減衰の早い樹脂を選択することにより、駆動に容易で、かつ、長期保存性に優れるように粒子を設計できる。具体的には、画像を表示する粒子が移動する際には、粒子表面に電荷を確実に保持させることにより、低電圧でも効率的な粒子移動が可能となる。また、画像を表示しない場合やメモリーする際には、粒子表面からの電荷漏洩を積極的に行わせることにより、正帯電粒子と負帯電粒子の凝集を低減させ、長期保存性が向上する。

従って要件（1）は、これまでの乾式画像表示装置において、高帯電性粒子を用いると粒子移動が速やかにできるものの長期保存時に凝集することと、低帯電性粒子を用いると粒子同士の凝集は起こらないものの粒子移動が起き難く画像表示に乏しいという、二律背反する課題を解決するものである。

而して本発明の要件（1）を満たす画像表示用粒子は、図5に示すように樹脂6でコーティングされているものである。

コーティングされる粒子は、所望する色を有する粒子を選択し、コ

コーティングできれるものであればいずれでも良く、次のものが例示されるが、特に、球形で比重の小さい粒子が好適である。

無機系粒子としては、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、鉛白、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナホワイト、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、カドミウムオレンジ、チタンイエロー、紺青、群青、コバルトブルー、コバルトグリーン、コバルトバイオレット、酸化鉄、カーボンブラック、マンガンフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、銅粉、アルミニウム粉などが挙げられる。

有機ポリマー粒子としては、ウレタン系、ナイロン系、フッ素系、シリコーン系、メラミン系、フェノール系、スチレン系、スチレンアクリル系、ウレタンアクリル系などが挙げられる。

また、スチレンアクリル系（JSR社製等）、熱膨張タイプ（松本油脂社製等）などの中空粒子も挙げられる。

これらの粒子は顔料や染料により着色されたものであっても良い。

粒子をコーティングする樹脂としては、帶電性を付与できコーティングできる樹脂であればいずれでも良いが、特に、先に述べたように、電荷減衰の早い樹脂を選択することが好ましい。

コーティングに用いられる樹脂を例示すると、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、スチレン樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂などが挙げられ、2種以上混合することもできる。特に正帶電性付与樹脂としてはナイロン樹脂、エポキシ樹脂、スチレンアクリル樹脂、負帶電性付与樹脂としてはフッ素樹脂、シリコーン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂が好適である。

電荷減衰の早い樹脂として、具体的には、次の測定に合致する樹脂を選択することが好ましい。

すなわち、コーティングする樹脂を、その表面と 1 mm の間隔をもって配置されたコロナ放電器に、8 KV の電圧を印加してコロナ放電を発生させて表面を帯電させ、その表面電位の変化を測定し、判定する。この場合、0.3 秒後における表面電位が 300 V 以下、好ましくは 200 V 以下になる樹脂を、コーティングする樹脂として選択するのが好ましい。

なお上記の表面電位は、例えば図 6 に示す米国 QEA 社 (Quality Engineering Associates Inc.) の CRT 2000 により測定される。この装置では、コーティング樹脂を表面に配置したロール形状帶電部材 7 のシャフト 8 の両端部をチャック 9 にて保持し、小型のコロトロン放電器 10 と表面電位計 11 とを所定間隔離して併設した計測ユニットをコーティングされた粒子の表面と 1 mm の間隔を持って対向配置し、上記帶電部材を静止した状態のまま、上記計測ユニットを該帶電部材 9 の一端から他端まで一定速度で移動させることにより、表面電荷を与えつつその表面電位を測定する方法が好適に採用される。なお、測定環境は温度 25 ± 3 °C、湿度 55 ± 5 RH % とする。

粒子に樹脂をコーティングする方法としては、例えば、ディスパコート、コートマイザー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

ディスパコートは、上部に粉体供給部と横方向から多段に液体を供給できる多段分散器を使用したもので、この多段分散器の操作条件を制御して粒子表面に液体成分を付着させたり、粒子表面を液で濡らす操作を非常に短い時間で実施することができる。

コートマイザーは、ジェット噴流中にコーティングする粒子を供給して分散層を作り、次にこれと並行する位置にコーティングする粒子を含む液滴の微粒子で作られた霧状の流れとコーティングされた粒子とを衝突させて導電性粒子の表面を樹脂コーティングする方法である。

樹脂のコーティング量は、粒子に対して 0.01 ~ 30 重量%、好ましくは 0.01 ~ 10 重量% が好適である。

また、帯電性や色特性を補助するために、必要に応じて、コーティングする樹脂中に荷電制御剤、着色剤、無機系添加剤（滑剤）を添加しても良い。

荷電制御剤としては、特に制限はないが、負荷電制御剤としては例えば、サリチル酸金属錯体、含金属アゾ染料、含金属（金属イオンや金属原子を含む）の油溶性染料、4級アンモニウム塩系化合物、カリックスアレン化合物、含ホウ素化合物（ベンジル酸ホウ素錯体）、二トロイミダゾール誘導体等が挙げられる。

正荷電制御剤としては例えば、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、4級アンモニウム塩系化合物、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等が挙げられる。

その他、超微粒子シリカ、超微粒子酸化チタン、超微粒子アルミナ等の金属酸化物、ピリジン等の含窒素環状化合物及びその誘導体や塩、各種有機顔料、弗素、塩素、窒素等を含んだ樹脂等も荷電制御剤として用いることもできる。

着色剤としては、以下に例示すような、有機又は無機の各種、各色の顔料、染料が使用可能である。

黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭などがある。

黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ベンザイエローG、ベンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリニエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどがある。

橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレ

ンブリリアントオレンジGKなどがある。

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどがある。
5

紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどがある。

青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどがある。
10

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG
15

などがある。

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイトなどがある。

更に、塩基性、酸性、分散、直接染料などの各種染料として、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンブルーなどがある。
20

これらの着色剤は、単独で或いは複数組合せて用いることができる。

無機系添加剤の例としては、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、鉛白、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナホワイト、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、カドミウムオレンジ、チタンイエロー、紺青、群青、コバルトブルー、コバルトグリーン、コバルトバイオレット、酸化鉄、カーボンブラック、マンガンフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、銅粉、アルミニウム粉などが挙げられる。
25

次に、画像表示用粒子を特定の粒子径分布のスパン (span) のものとするという要件 (2) について述べる。

従来の画像表示装置においては、同じ電圧（電界）を繰り返し与えても、粒子移動の再現性は予想以上に低下してしまい、画像表示の耐久性が得られない。

要件 (2) は、クーロン力以外の影響として、正に帯電した粒子と負に帯電した粒子がお互いに反対方向に向けて移動するわけであるから、その際の物理的な影響が重要と考え、具体的には、各粒子の粒子径分布、形状などを、定量的に最適な組み合わせたものである。

即ち要件 (2) は、各粒子の粒子径分布に関して、下記式に示される、各粒子の粒子径分布のスパン (Span) が 5 未満、好ましくは 3 未満とするものである。

$$\text{Span} = (d_{0.9} - d_{0.1}) / d_{0.5}$$

(但し、粒子径分布で、 $d_{0.1}$ はこれ以下の粒子の比率が 10 % である粒子径 (μm)、 $d_{0.5}$ は粒子の 50 % がこれより大きく、50 % がこれより小さいという粒子径 (μm)、 $d_{0.9}$ はこれ以下の粒子の比率が 90 % である粒子径 (μm) である。)

スパンを 5 未満の範囲に納めることにより、各粒子のサイズが揃い、均一な粒子移動が可能となる。

次に、画像表示用粒子を特定の表面電位のものとするという要件 (3) について述べる。

従来の画像表示装置においては、駆動電圧を低電圧化するために、高帯電性の粒子を用いると、粒子移動が速やかに起き、駆動電圧の低電圧化は可能となるものの、高帯電性であるが故に、繰り返し使用時に粒子同士が凝集しはじめるという問題をかかえる。また、長期安定性を向上するために、低帯電性粒子を用いると、粒子同士の凝集は起こりにくく安定性は向上するものの、粒子の帯電性が不足し、均一な粒子移動が起きにくくなると共に、たとえ粒子が基板面まで移動した

としても、粒子～基板面の付着性、いわゆるメモリー性が十分でないために、鮮明な画像が得られ難くなるという問題をかかえる。

ここで、鮮明は画像を確保するために、特にメモリー性を確保するために、電気抵抗の高い樹脂からなる粒子を用いようと発想するのは、
5 当然の方向である。しかしながら、電気抵抗の高い、いわゆる絶縁性に優れる樹脂を用いたからと言って、必ずしも、期待するメモリー性が得られない。

要件（3）は、粒子の表面電位を特定のものとすることにより、前述した鮮明な画像、特にメモリー性を向上させることができることを見出したことに基くものである。
10

具体的には、これまで考えられてきた電気抵抗という概念よりも、むしろ、電荷の漏洩、減衰特性が重要であることを新たに見出し、その好適な評価方法で、最適な電荷減衰特性を示す粒子を設計することにより、粒子～基板面の付着力を効果的に長時間維持することにより、
15 メモリー性を向上させるものである。

而して、要件（3）は、粒子の表面と1 mmの間隔をもって配置されたコロナ放電器に、8 KVの電圧を印加してコロナ放電を発生させて表面を帯電させた場合に、0.3秒後における前記粒子の表面電位が300 Vより大きい、という要件を満たす画面表示用粒子とすることである。
20

かかる表面電位の粒子を得るには、粒子表面を構成する樹脂が、少なくとも電荷減衰の遅い樹脂を含むことが重要である。この場合、粒子表面を構成する樹脂には、前記した要件（1）の樹脂でコーティングする場合のコーティングする樹脂も含まれる。従って、要件（1）を満たすに際して、コーティングする樹脂として少なくとも電荷減衰の遅い樹脂を含む樹脂を使用した場合は、この要件（3）を満たすこととなる。従ってここでは、粒子全体が電荷減衰の遅い樹脂を含む樹脂で形成されている場合について説明する。
25

5

10

15

20

25

粒子全体を電荷減衰の遅い樹脂を含む樹脂で形成する場合に使用する電荷減衰の遅い樹脂は、要件（1）（樹脂でコーティング）で説明した通りであり、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、スチレン樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂などが挙げられ、2種以上混合することもできる。特に、基板との付着力を制御する上から、アクリルウレタン樹脂、アクリルウレタンシリコーン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂が好適である。粒子を構成する樹脂には、必要に応じて、帯電性や色特性を補助するために荷電制御剤、着色剤、無機系添加剤を添加しても良い。これらの荷電制御剤、着色剤、無機系添加剤としては、要件（1）（樹脂でコーティング）で例示したのと同じものが使用できる。

次に、画像表示用粒子の力学的特性、即ち表面硬度の温度変化、破断強さ、アイゾット衝撃強さ、テーバー磨耗量、引張弾性率、曲げ弾性率及び引裂強さを制御すること〔要件（4）～（10）〕について述べる。

画像表示装置では、粒子が、均一に移動し、かつ、繰り返し時あるいは保存時の安定性を維持できるように、温度変化に対する安定した表示、すなわち、表示デバイスとして想定される温度変化領域で、粒子が、均一に移動し、画像の安定性を維持できるようにする必要がある。

しかしながら、これまでの表示装置では、粒子の移動の原動力を重んじるが故に、粒子の電気的特性、いわゆる帯電性付与が重視されるか、あるいは、その粒子の電気的特性でカバーできない特性を駆動電圧などの駆動方法で補おうとするのが現状であった。

例えば、駆動電圧を低電圧化するために、高帯電性の粒子を用いると、粒子移動が速やかに起き、駆動電圧の低電圧化は可能となるもの

の、高帯電性であるが故に、繰り返し使用時に粒子同士が凝集しあげるという問題をかかえる。また、繰り返し耐久性を向上するために、低帯電性粒子を用いると、粒子同士の凝集は起こりにくく安定性は向上するものの、粒子の帯電性が不足し、均一な粒子移動が起きにくくなると共に、たとえ粒子が基板面まで移動したとしても、粒子と基板面との付着性、いわゆるメモリー性が十分でないために、鮮明な画像が得られ難くなるという問題をかかえる。
5

安定性の改善のヒントが、粒子の電気的特性、駆動方法の他に、粒子の力学的特性にあることを見出したものである。粒子の力学的特性は、電気泳動方式のような液中を粒子が移動する際にはさほど問題ではなかったが、液を有さない乾式表示装置における粒子移動の場合には、特に重要因子である。
10

本発明は、画像表示用粒子の力学的特性、即ち表面硬度の温度変化、破断強さ、アイソット衝撃強さ、テーバー磨耗量、引張弾性率、曲げ弾性率及び引裂強さの何れか1以上を制御することを含むものである。
15

要件(4)は、表面硬度の温度変化を制御して、粒子の往復運動に支障をきたさないように、言い換えれば、粒子が移動する際の温度変化に対する粒子の衝突特性の変化が少なくなるようにするものである。
20

即ち要件(4)は、0℃における表面硬さに対する100℃における表面硬さの比が1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下の画像表示用粒子とすることである。

この表面硬さの比が、1.7を超えると、温度変化が生じた場合に、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突特性が変化してしまい、所望とする安定した表示が得られない。
25

粒子を構成する樹脂の表面硬さについては、JIS K 7215に準じて測定した25℃における表面硬さが40度以上であることが好ましく、より好ましくは50度以上、更に好ましくは60度以上であ

る。樹脂の表面硬さが40度未満であると、粒子が往復運動する際に粒子の一部が磨耗し荷電制御剤が脱落し粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、その発生した磨耗カスがやはり粒子の移動に支障をきたし、同様に安定した表示を著しく低下させてしまうおそれがある。
5 なお、表面硬さの測定は、デュロメーターにて行ない、単位はDスケールとする。

要件(5)は、破断強さを制御して、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突により、粒子の一部が磨耗し荷電制御剤が脱落したりして粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、その発生した磨耗カスがやはり粒子の移動に支障をきたし、耐久性を著しく低下させてしまうことを防ぐものである。
10

即ち、要件(5)は、粒子の破断強さを20 MPa以上、好ましくは30 MPa以上とすることである。破断強さが20 MPa未満であると、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突により、粒子の一部が磨耗し荷電制御剤が脱落して粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、その発生した磨耗カスがやはり粒子の移動に支障をきたし、耐久性を著しく低下させてしまう。なお、破断強さは、JIS K 7
113に準じて測定した値である。

要件(6)は、アイソット衝撃強さを制御して、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突により、粒子の一部が磨耗し荷電制御剤が脱落したりして粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、その発生した磨耗カスがやはり粒子の移動に支障をきたし、耐久性を著しく低下させてしまうことを防ぐものである。
20

即ち要件(6)は、粒子のアイソット衝撃強さ(ノッチ付き)を100 J/m以上、好ましくは130 J/m以上とすることである。アイソット衝撃強さ(ノッチ付き)が100 J/m未満であると、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突により、粒子の一部が磨耗し荷電制御剤が脱落して粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、そ
25

の発生した磨耗カスがやはり粒子の移動に支障をきたし、耐久性を著しく低下させてしまう。

なお、アイゾット衝撃強さは、ASTM D 526に準じ、23°Cにおいて測定した値である。

要件(7)は、テーバー磨耗量を制御して、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突により、粒子の一部が磨耗し荷電制御剤が脱落したりして粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、その発生した磨耗カスがやはり粒子の移動に支障をきたし、耐久性を著しく低下させてしまうことを防ぐものである。

即ち要件(7)は、粒子のテーバー磨耗量を22mg以下、好ましくは20mg以下、更に好ましくは15mg以下とすることである。

テーバー磨耗量が22mgを超えると、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突により、粒子の一部が磨耗し荷電制御剤が脱落して粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、その発生した磨耗カスがやはり粒子の移動に支障をきたし、耐久性を著しく低下させてしまう。

なお、テーバー磨耗量は、JIS K 7204に準じ、荷重9.8N、1000回の条件下において測定した値である。

要件(8)は、引張弾性率を制御して、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突により、粒子の一部が磨耗し荷電制御剤が脱落したりして粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、その発生した磨耗カスがやはり粒子の移動に支障をきたし、耐久性を低下させてしまうことを防ぐものである。

即ち要件(8)は、粒子の引張弾性率が24.5MPa(250kg/cm²)以上、好ましくは29.4MPa(300kg/cm²)以上、更に好ましくは39.2MPa(400kg/cm²)以上であることである。

粒子の引張弾性率が24.5MPa未満であると、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突により、粒子の一部が摩耗して荷電制御剤が

脱落し、粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、その発生した摩耗カスにより粒子の移動に支障をきたし、耐久性を著しく低下させる。

なお、引張弾性率の測定は、JIS-K 7113に準じて行なわれる。

要件(9)は、曲げ弾性率を制御して、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突により、粒子の一部が磨耗し荷電制御剤が脱落したりして粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、その発生した摩耗カスがやはり粒子の移動に支障をきたし、耐久性を低下させてしまうことを防ぐものである。

即ち要件(9)は、粒子の曲げ弾性率が44.1 MPa(450 kg/cm²)以上、好ましくは75.2 MPa(750 kg/cm²)以上、更に好ましくは98.1 MPa(1000 kg/cm²)以上であることである。

粒子の曲げ弾性率が44.1 MPa未満であると、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突により、粒子の一部が磨耗して荷電制御剤が脱落し、粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、その発生した摩耗カスにより粒子の移動に支障をきたし、耐久性を著しく低下させる。

なお、曲げ弾性率の測定は、ASTM-D 790に準じて行なわれる。

要件(10)は、引裂強さを制御して、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突により、粒子の一部が磨耗し荷電制御剤が脱落したりして粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、その発生した摩耗カスがやはり粒子の移動に支障をきたし、耐久性を低下させてしまうことを防ぐものである。

即ち要件(10)は、粒子の引裂強さが100 kg/cm以上、好ましくは150 kg/cm以上、更に好ましくは200 kg/cm以上

であることである。

粒子の引裂強さが 100 kg/cm 未満であると、粒子が往復運動する際の粒子同士の衝突により、粒子の一部が摩耗して荷電制御剤が脱落し、粒子自体の移動に支障をきたすと共に、更には、その発生した摩耗カスにより粒子の移動に支障をきたし、耐久性を著しく低下させる。

なお、引裂強さの測定は、ASTM-D 624に準じて行なわれ、サンプル厚みは 2 mm とする。

次に、画像表示用粒子を複合粒子とするという要件 (11) について述べる。

要件 (11) は、画像表示用粒子を母粒子と少なくとも 1 種の子粒子とから構成された複合粒子とすることである。

この複合粒子では、子粒子は母粒子の表面を覆うように複数個使用され、その種類は 1 種あるいは複数種のものが使用される。

複合粒子における子粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ (A) に対する母粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ (B) の比率 (B/A) を 20 以上、好ましくは 100 以上、更に好ましくは 300 以上とすることが重要である。また、子粒子の粒子径は 1 μm 以下、好ましくは 0.1 μm 以下、更に好ましくは 0.05 μm 以下とする。

なお、これらの平均粒子径 $d_{0.5}$ は各粒子の粒子径分布において粒子の 50% がこれより大きく 50% がこれより小さいという粒子径を μm で表した数値である。(以下同じ)

また、母粒子の粒子径分布に関しては、下記式に示される粒子径分布 Span を 5 未満、好ましくは 3 未満とする。

$$\text{粒子径分布 Span} = (d_{0.9} - d_{0.1}) / d_{0.5}$$

(ここで、 $d_{0.5}$ は粒子の 50% がこれより大きく、50% がこれより小さいという粒子径を μm で表した数値、 $d_{0.1}$ はこれ以下の粒子の比率が 10% である粒子径を μm で表した数値、 $d_{0.9}$ はこれ以下

の粒子が 90 % である粒子径を μm で表した数値である。)

母粒子の粒子径分布 Span を 5 以下の範囲に納めることにより、各粒子のサイズが揃い、均一な粒子移動が可能となる。

更に母粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ については、0.1 ~ 50 μm とすることが好ましい。

このように母粒子と子粒子を設計することにより、繰り返し時、保存時の安定性を向上させると共に、駆動電圧を大幅に低減できる。

この理由は明らかではないが、粒子径分布を均一にした母粒子の表面に、粒子径が 20 倍以下の微小な子粒子を配置させることにより、マクロ的には粒子径がほぼ均一で、かつ、ミクロ的には母粒子表面が子粒子配置による微小凹凸が形成された複合粒子とすることができていると推測される。従って、マクロ的な粒子径の均一さは、粒子移動の際の繰り返し安定性、つまり耐久時保存時の安定性向上に寄与し、また、ミクロ的な粒子表面微小凹凸は、基板との付着力低減、つまり駆動電圧低減に寄与していると考えられる。

このため、単に母粒子と子粒子を複合化すれば良いわけではなく、それらを前述した範囲内にきちんと管理設計することが重要である。

母粒子と子粒子の複合化方法は、母粒子の表面に子粒子を打ち込むなどの機械的エネルギー付与にて固定化するメカノケミカル法、あるいは、母粒子の表面に子粒子を機械的エネルギーに加えて熱エネルギーを付加して拡散固定化するメカノフェュージョン法、あるいは、母粒子の表面に子粒子を化学的に結合させるグラフト法を用いることができる。

また、母粒子自体、子粒子自体の作製は、必要な樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤を混練り粉碎しても、モノマーから重合しても、あるいは既存の粒子を樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤でコーティングしても良い。

なお、特に子粒子については、上述した材料から作製しても良いが

、既存の粉体をそのまま使用することが好ましく、例示すると酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、鉛白、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナホワイト、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、カドミウムオレンジ、チタンイエロー、紺青、群青、コバルトブルー、コバルトグリーン、コバルトバイオレット、酸化鉄、カーボンブラック、マンガンフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、銅粉、アルミニウム粉などが挙げられ、特に酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラックが好適である。

次に、画像表示用粒子を微粒子を荷電制御剤の溶液により表面処理したものとするという要件（12）について述べる。

前記したように、粒子の帯電性を補助するために、粒子の表面を構成する樹脂（コーティングする樹脂を含む）中に荷電制御剤を混入する方法もあるが、この要件（12）は、微粒子を荷電制御剤の溶液により表面処理することにより、画像表示用粒子の帯電性を制御するものである。

この表面処理は、溶剤に荷電制御剤を溶解した液に微粒子を添加した後、濾過により分離された微粒子を乾燥することにより行なわれる。

荷電制御剤を溶剤に溶解させ、その溶液で微粒子を表面処理することにより、荷電制御剤が微粒子表面に固定化され、微粒子の帯電制御が可能となる。

原料の微粒子は、球形であることが好ましいため、モノマーから重合させて得ることが多いが、樹脂をコーティングしたものでも良い。必要に応じて粒子径をそろえるために分級操作も行なわれる。又、それ以外でも、樹脂を粉碎分級することによっても得ることができる。

荷電制御剤は溶剤に可溶でありかつ帯電制御が可能であるものであれば特に制限はなく、市販されているものが好適に用いられ、前記要件（1）の説明においてコーティングする樹脂に必要に応じて添加する荷電制御剤として例示したものの何れもが、使用し得る。

また、荷電制御剤を選択することにより、帶電制御と同時に黒色または濃紫色に染色が可能であり、黒色表示用微粒子を得ることができた。すなわち、ニグロシン化合物、樹脂酸变成アジン、樹脂酸变成アジン化合物、含金属アゾ化合物は溶解させた溶液にて粉体の染色が可能である。

5 溶剤は荷電制御剤が溶解し、かつ、微粒子の膨潤や溶解がないものであれば良く、通常アルコールが好適に用いられる。

10 処理方法は、溶剤に荷電制御剤を0.1～10%程度添加し、ミキサー等で攪拌して溶解させる。得られた溶液を濾過して未溶解分を除き、濾液に微粒子を添加して再度ミキサー等で攪拌する。この混合去し、濾液に微粒子を取り出し、オーブン等で乾燥させた濾液から濾過により処理された微粒子を取り出し、オーブン等で乾燥させて画像表示用粒子が得られる。

15 次に、画像表示用粒子を粒子に樹脂を溶解した溶液を噴霧することによって作製した樹脂コーティング粒子とするという要件(13)について述べる。

20 粒子を樹脂でコーティングしたものであるという要件は、既に本要件(1)として説明しているが、要件(13)は、粒子に樹脂を溶解した溶液を噴霧することによって作製した樹脂コーティング粒子とすることができ、この方法では、低付着性の樹脂を用いることができ、この方法で作製した粒子では、粒子間あるいは粒子と基板間の付着力を低減することができる。

25 コーティングされる粒子(核粒子とも云う)は、所望する色を有しコーティングできるものであれば通常の粒子で良いが、特に球形で比重の小さい粒子が好適である。

30 コーティングされる粒子の成分には、通常、樹脂が用いられ、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アクリル樹脂、ポリエスチル樹脂、アクリルウレタン樹脂、アクリルウレタンシリコーン樹脂、アクリルウレタンシリコーン樹脂、アクリルフッ素樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、アクリルフッ素樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコ

5 一ーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂、
ポリオレフイン樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、メラ
ミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポ
リスルfonyl樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂などが挙げら
れる。

10 コーティングに用いられる樹脂は、低付着性のものが好ましく、例
として、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン
変性アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、
メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂などが挙げられ、2種以
上混合することも出来る。

15 特に正帯電性樹脂としてナイロン樹脂、エポキシ樹脂、スチレンア
クリル樹脂が、また、負帯電性樹脂としてフッ素樹脂、シリコーン樹
脂、アクリルウレタンフッ素樹脂が好適に用いられる。

20 これらの樹脂のコーティング量は、核粒子に対して0.01～30
重量%、好ましくは0.05～20重量%、更に好ましくは0.1～
10重量%が好適である。樹脂コーティング量が0.01重量%未満
であると、コーティングの効果が得られず、また、30重量%を超
えると、帯電性が得られ難くなる。

25 また、樹脂コーティング粒子の帯電性や色特性等を補助するために
必要に応じて、コーティング樹脂中に荷電制御剤、着色剤、滑剤等を
添加しても良い。これらの荷電制御剤、着色剤、無機系添加剤としては、
全述の要件(1)（樹脂でコーティング）で例示したのと同じものが
使用できる。

25 コーティング樹脂を水又は有機溶剤に溶解した溶液を核粒子に噴霧
することによって、付着力が低く凝集し難い粒子が得られる。

具体的には、始めに、コーティング樹脂を、水又は有機溶剤に溶解
する。ここで樹脂を溶解する溶剤としては、コーティング樹脂が溶解
するものを用いるのは当然であるが、製造時に乾燥工程を経る関係上

、沸点の高いものは好ましくなく、メタノール、エタノールやアセトン、2-ブタノン等が好適に用いられる。

5 このようにして調製されたコーティング樹脂溶液を、核粒子に噴霧する。噴霧は、適当なノズル径を有するスプレーにて、減圧下での処理容器内に入れた核粒子に噴霧する方法により行うことが好ましいが、この方法に限定されるものではない。

10 処理容器内の温度は、水又は有機溶剤が即座に乾燥するために、沸点よりも十分に高い温度に設定することを要する。この設定温度が低すぎると、十分に乾燥していない状態で粒子同士が付着・凝集し、得られる粒子径が大きくなる。

15 また、粒子同士が付着し凝集することを防ぐために、粒子を激しく攪拌しながらコーティング樹脂を噴霧する方法により行うことが好ましい。粒子を攪拌する方法としては、処理容器下部に攪拌羽根を挿入し攪拌羽根を回転させる手段が考えられるが、さらに処理容器底面を #40 メッシュ程度の金網とし、そこから処理容器内に高温の圧縮空気を導入する手段を併用することによって、粒子をより激しく攪拌することが出来るようになると共に、乾燥速度を速めることも出来るので好ましい。このような装置として、スパイラフロー〔フロイント社製〕やアグロマスター〔ホソカワミクロン社製〕等が挙げられる。

20 樹脂コーティング粒子の平均粒子径は、 $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $1 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。粒子径がこの範囲未満であると粒子の電荷密度が大きすぎて電極や基板への鏡像力が強すぎ、メモリー性はよいが、電界を反転した場合の追随性が悪くなる。反対に粒子径がこの範囲を超えると、追随性は良いが、メモリー性が悪くなる。

25 また、樹脂コーティング粒子のコーティング前の平均粒子径 $d_{0.5}$ を $r_a \mu\text{m}$ 、コーティング後の平均粒子径 $d_{0.5}$ を $r_b \mu\text{m}$ とした時、粒子径の変化率 $R = r_b / r_a$ を 5 以下とすることが好ましく、 3 以下とすることが更に好ましい。

要件（14）は、画像表示用粒子の中の少なくとも1種類の粒子が、球形の中心成分の外層に、中心成分とは屈折率の異なる成分からなる1層以上の樹脂層を持つ粒子とすることである。

5 このように球形の中心成分の外層に、中心成分とは屈折率の異なる成分からなる1層以上の樹脂層を持つ粒子構造とすることにより、中心粒子と外層との界面での反射で光を拡散するので、白色に見えるようになり、低い駆動電圧で白色が明瞭に表示される画像表示粒子が得られるのであり、樹脂のみで白色粒子とするという課題を解決したものである。

10 球形の中心粒子の成分には、通常、樹脂が用いられ、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリルウレタン樹脂、アクリルウレタンシリコーン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、アクリルフッ素樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルファン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂などが挙げられる。

15 外層の樹脂層は、アクリル系モノマー、メタクリル系モノマーおよびスチレン系モノマーから選ばれた1種以上のモノマーを重合してなる成分を含有することが好ましい。

20 このようなアクリル系モノマー、メタクリル系モノマーおよびスチレン系モノマーを重合してなる成分としては、アクリル酸モノマー、アクリル酸ブチルモノマー、メタクリル酸モノマー、メタクロロニトリルモノマー、メタクリル酸n-ブチルモノマー、メタクリル酸t-ブチルモノマー、メタクリル酸グリシジルモノマー、メタクリル酸ヒドロキシエチルモノマー、メタクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチルモノマー、メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチルモノマー、スチレンモノマーおよびメチルスチレンモノマー等が挙げられ、この

5 ようなモノマーを重合してなる樹脂層とすることにより中心粒子とは異なる屈折率の異なる樹脂層が得られる。

要件（15）は、画像表示用粒子の中の少なくとも1種類の粒子が、不定形粒子を内包し、該不定形粒子の周囲に該不定形粒子とは屈折率の異なる成分からなる1層以上の樹脂構造を持つ球形粒子であることである。

10 このように表示粒子として、不定形粒子を内包し、該不定形粒子とは屈折率の異なる樹脂層として全体の形状を球形とした粒子構造とすることにより、粒子内に侵入した光が不定形粒子との界面で乱反射して白色に見え、低い駆動電圧で移動させることができるのであり、樹脂のみで白色粒子とするという課題を解決したものである。

不定形粒子は、通常、樹脂を粉碎することにより得ることができる。表示粒子に内包される不定形粒子は表示粒子中に1個でも、複数個あっても良い。

15 不定形粒子に用いられる樹脂及び外層に用いられる樹脂は、上記の要件（14）の説明で、球形の中心粒子の成分として通常用いられる樹脂及び外層に用いられる樹脂として例示したものと同様である。

要件（16）は、画像表示粒子はがアクリル系モノマー、メタクリル系モノマーおよびスチレン系モノマーから選ばれた1種以上のモノマーを重合してなる樹脂成分を含有するものることを要件とするものである。

20 このように画像表示粒子として、アクリル系モノマーや、メタクリル系モノマー、スチレン系モノマーを使用したラジカル重合タイプの樹脂成分を使用することにより、正負の性格付けと表面荷電密度の確保が容易となる。

25 たとえば、負帯電の樹脂粒子を得たい場合には、スチレン主体で重合を行い、正帯電の樹脂粒子を得たい場合には、アクリル系モノマーやメタクリル系モノマーに、メタクリル酸2-（ジエチルアミノ）エ

チル等を共重合させる方法が採られる。このようにモノマーの選択と配合割合により帯電の制御が可能である。

モノマーのみで表面荷電密度が不足な場合には、荷電制御剤をモノマーに溶かし込むことにより、容易に帯電の制御が可能である。

このようなアクリル系モノマーとしては、アクリル酸モノマー、アクリル酸メチルモノマー、アクリル酸ブチルモノマー、アクリロニトリルモノマーが挙げられ、メタクリル系モノマーとしては、メタクリル酸モノマー、メタクリル酸メチルモノマー、メタクリル酸n-ブチルモノマー、メタクリル酸t-ブチルモノマー、メタクリル酸グリシジルモノマー、メタクリル酸ヒドロキシエチルモノマー、メタクロロニトリルモノマー、メタクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチルモノマー、メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチルモノマーが挙げられ、スチレン系モノマーとしてはスチレンモノマーおよびメチルスチレンモノマーが挙げられる。また、このようなモノマーを2種以上混合することもできる。

以上説明した要件(1)～(16)の何れか1以上を満たすことにより、表示安定性等の諸特性に優れた画像表示用粒子となるが、表示安定性を更に向上させるためには、粒子、云いかえれば、構成する樹脂の安定性、特に、含水量と溶剤不溶率を管理することが効果的である。

粒子を構成する樹脂の吸水率は、3質量%以下が好ましく、より好ましくは2質量%以下である。なお、吸水率の測定は、ASTM D 570に準じ、23℃、24時間の測定条件で行なう。

粒子を構成する樹脂の溶剤不溶率に関しては、下記関係式で表される溶剤不溶率を50%以上、特に70%以上とすることが好ましい。

$$\text{溶剤不溶率 (\%)} = (B/A) \times 100$$

(但し、Aは樹脂の溶剤浸漬前重量、Bは良溶媒中に樹脂を25℃で24時間浸漬した後の重量を示す)

この溶剤不溶率が50%未満では、長期保存時に粒子表面にブリー

ドが発生し、粒子との付着力に影響を及ぼし粒子の移動の妨げとなり
、画像表示耐久性に支障をきたす場合がある。

なお、溶剤不溶率を測定する際の溶剤（良溶媒）としては、フッ素樹脂ではメチルエチルケトン等、ポリアミド樹脂ではメタノール等、
5 アクリルウレタン樹脂ではメチルエチルケトン、トルエン等、メラミン樹脂ではアセトン、イソプロパノール等、シリコーン樹脂ではトルエン等が好ましい。

粒子は、流動性との関係から、球形であることが好ましい。

平均粒子径 $d_{0.5}$ は、0.1～50 μm が好ましく、特に1～30 μm が好ましい。粒子径がこの範囲未満であると粒子の電荷密度が大きすぎて電極や基板への鏡像力が強すぎ、メモリー性はよいが、電界を反転した場合の追随性が悪くなる。反対に粒子径がこの範囲を超えると追随性は良いが、メモリー性が悪くなる。

15 粒子の色は白色及び／又は黒色であるのが好ましい。但し、前記の要件（14）又は要件（15）を満たす粒子、即ち中心成分と屈折率の異なる外層（樹脂層）とを有する粒子の場合は、白色となる。

20 粒子の帯電量は当然その測定条件に依存するが、画像表示装置における粒子の帯電量はほぼ、初期帯電量、基板との接触、他粒子との接触、経過時間に伴う電荷減衰に依存し、帯電した粒子の接触に伴う帯電挙動の飽和値が支配因子となっているということが分かっている。

本発明者らは、ブローオフ法においてキャリヤを用いた測定法によって粒子の帯電量測定を行ない、この帯電量から算出した表面電荷密度を規定することにより、画像表示装置として適当な粒子の帯電量を予測できることを見出した。

25 測定方法は、後で述べるが、ブローオフ法によって、粒子とキャリヤ粒子とを十分に接触させ、その飽和帯電量を測定することにより、該粒子に単位重量あたりの帯電量を測定することができ、該粒子の粒子径と比重を別途求めることにより該粒子の表面電荷密度を算出する

ことができる。

画像表示装置においては、用いる粒子の粒子径は小さく、重力の影響はほぼ無視できるほど小さいため、粒子の比重は粒子の動きに対して影響しない。しかし、粒子の帯電量においては、同じ粒子径の粒子で単位重量あたりの平均帯電量が同じであっても、粒子の比重が2倍異なる場合に保持する帯電量は2倍異なることとなる。従って、画像表示装置に用いられる粒子の帯電特性は比重に無関係な表面電荷密度（単位： $\mu\text{C}/\text{m}^2$ ）で評価するのが好ましいことが分かった。

ここで、表面電荷密度は大きければよいというものではない。粒子移動による画像表示装置においては粒子の粒子径が大きいときは主に電気影像力が飛翔電界（電圧）を決定する因子となる傾向が強いため、この粒子を低い電界（電圧）で動かすためには帯電量は低い方がよいこととなる。また、粒子の粒子径が小さい時は分子間力・液架橋力等の非電気的な力が飛翔電界（電圧）決定因子となることが多いため、この粒子を低い電界（電圧）で動かすためには帯電量が高い方がよいこととなるからである。また、これは粒子の表面性（材料、形状）にも大きく依存するため一概に粒子径と帯電量だけで規定することができないが、粒子の表面電荷密度が適当である場合に、粒子は異なる極性の電極の方向に電界により移動する機能を果たすことになる。

本発明者らは粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ と表面電荷密度とを一定範囲内に制御することにより、画像表示装置用として好適に使用できる粒子と成り得ることを見出したものである。

即ち、粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であって、且つ、キャリアを用いてブローオフ法により測定・算出した粒子の表面電荷密度が絶対値で $5 \sim 150 \mu\text{C}/\text{m}^2$ の範囲にあるのが好ましい。表面荷電密度の絶対値がこの範囲未満であると電界の変化に対する応答速度が遅くなり、メモリー性も低くなる。表面荷電密度の絶対値がこの範囲を超えると電極や基板への鏡像力が強すぎ、メモリー性はよ

いが、電界を反転した場合の追随性が悪くなる。

ブローオフ法においては、両端に網を張った円筒容器中に粒子とキャリヤの混合体を入れ、一端から高圧ガスを吹き込んで粒子とキャリヤとを分離し、網の目開きから粒子のみをブローオフ（吹き飛ばし）する。この時、粒子が容器外に持ち去った帯電量と等量で逆の帯電量がキャリヤに残る。そして、この電荷による電束の全てはファラデーケージで集められ、この分だけコンデンサーに充電される。そこでコンデンサー両端の電位を測定することにより粒子の帯電量は、 $Q = C \cdot V$ (C : コンデンサー容量、 V : コンデンサー両端の電圧) として求められる。そして、この帯電量と別途測定した該粒子の平均粒子径及び比重とから表面電荷密度が求められる。

粒子はその帯電電荷を保持する必要があるので、体積固有抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の絶縁性粒子が好ましく、特に $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の絶縁性粒子が好ましい。

粒子の作製は、既に説明した通りであり、必要な樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他の添加剤を混練り粉碎しても、またはモノマーから重合しても、あるいは既存の粒子を樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他の添加剤でコーティングしても良い。

画像表示用粒子が、2種以上の色及び帯電特性の異なる粒子の混合物として使用される場合は、各粒子が理想的に電界反転に追従するには各粒子の表面荷電密度を相互に最適化し、且つ平均粒子径を一定範囲内とするのが好ましい。

前記したように、画像表示装置における粒子の帯電量はほぼ、初期帯電量、基板との接触、種類の異なる粒子との接触、経過時間に伴う電荷減衰に依存し、帯電した粒子の接触に伴う帯電挙動の飽和値が支配因子となっているが、粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ と表面電荷密度とを一定範囲内に制御することにより、画像表示装置用として好適に使用できる粒子と成り得ることを見出した。

特に 2 種以上の色及び帯電特性の異なる粒子の混合物の場合は、それらの種類の異なる粒子との接触に伴なう帯電挙動の飽和値が重要な支配因子であり、従って、帯電量においてはこの 2 粒子間の帯電特性の差、即ち仕事関数の差を知ることは重要であるが、本発明者らは、
5 粒子間において表面電荷密度の差が十分にある時、2 種類の粒子はお互いの接触により異なる極性の帯電量を保持し、電界により移動する機能を保持することを見出した。

即ち、粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であって、且つ、同じキャリアを用いてブローオフ法により測定・算出した種類の異なる粒子の表面電荷密度の差の絶対値を $5 \sim 150 \mu\text{C}/\text{m}^2$ の範囲とすることにより、電界印加・反転により粒子の飛翔が理想的に追従することが可能となる。
10

この各粒子の表面荷電密度の差が $5 \mu\text{C}/\text{m}^2$ に満たない場合は、この 2 粒子の表面荷電密度分布が重なる部分が多くなる。そのような
15 状況下では、電圧印加によって 2 粒子は両電極へ理想的な分離ができず、表示デバイスとしては十分な性能が発揮できない。

また、どちらか一方の粒子の表面荷電密度の絶対値が $5 \sim 150 \mu\text{C}/\text{m}^2$ であることが好ましく、そのときには、粒子が電界によって理想的に飛翔するため、もう一方の粒子は物理的に電極面から排除されることから、結果的に表示デバイスとして十分機能する。
20

同様に、画像表示用粒子が 2 種以上の色及び帯電特性の異なる粒子の混合物として使用される場合は、各粒子の電荷減衰性を揃えることが好ましく、それにより各粒子が同様のメモリー性、繰り返し安定性が向上する。

電荷減衰性は、各粒子の表面と 1 mm の間隔をもって配置されたコロナ放電器に、 8 KV の電圧を印加してコロナ放電を発生させて表面を帯電させた場合に、 0.3 秒後における表面電位の各粒子間の差が 100 V 以下、好ましくは 80 V 以下とすることにより得られる。
25

同様に、画像表示用粒子が2種以上の色及び帯電特性の異なる粒子の混合物として使用される場合は、各粒子の平均粒子径を近くし、各粒子が等量づつ各方法に移動できるようにするのが好ましい。

すなわち、2種以上の色及び帯電特性の異なる各粒子の平均粒子径_{d_{0.5}}の内の最大値(A)に対する最小値(B)の比(A/B)を50以下とするのが好ましい。

本発明の画像表示装置は、上記の如き画像表示用粒子を、少なくとも一方が透明な対向する基板間に封入して使用するものである。

このような画像表示装置には、図7に示すように2種以上の色の異なる粒子を基板と垂直方向に移動させることによる表示方式と、図8に示すように1種の色の粒子を基板と平行方向に移動させることによる表示方式があり、本発明の画像表示用粒子は、そのいずれへも適用できるが、安定性の上から、前者の方式に適用するのが好ましい。

図9は本発明の画像表示装置の構造の1例を示す説明図であり、対向する基板1、基板2及び粒子3により形成され、必要に応じて隔壁4が設けられる。

基板材料を例示すると、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフォン、ポリエチレン、ポリカーボネートなどのポリマーシートや、ガラス、石英などの無機シートが挙げられる。

基板の厚みは、2～5000μm、好ましくは5～1000μmが好適であり、薄すぎると、強度、基板間の間隔均一性を保ちにくくなり、厚すぎると、表示機能としての鮮明さ、コントラストの低下が発生し、特に、電子ペーパー用途の場合には可撓性に欠ける。

粒子の基板平行方向の余分な粒子移動を阻止するため、基板上にエッチングなどにより規則正しい凹凸をつけても良く、図2に示すように、基板断面方向から見れば三角状、四角状、半円状などが、基板平面方向から見れば四角状、三角状、丸状、ライン状などが例示される。

その面積サイズ、高さはいずれでも良いが、できるだけ表示側から

見える凸部分に相当する部分（枠部の面積）は小さくした方が良く、枠部の面積を小さくすることにより画像表示の鮮明さが増すことになる。従って、凸部形成により、耐久繰り返し性や、メモリー保持性が向上する。

5 基板1と基板2の間隔は、基板間で粒子が移動でき、画像表示のコントラストを維持できれば良いが、通常10～5000μm、好ましくは10～500μmに調整される。

10 画像表示装置では、電極への外部電圧入力により基板間に電界を与えるが、電極は基板に設ける場合と、その他の部位、例えば両端や隔壁（後記する。）や基板の外側に基板とは離して設ける場合がある。

15 この際の電極は透明基板上に透明かつパターン形成可能である導電性材料で形成され、アルミニウム、銀、ニッケル、銅、金等の金属やITO、導電性酸化錫、導電性酸化亜鉛等の透明導電金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子類をスパッタリング法、真空蒸着法、CVD法、塗布法等で薄膜状に形成したものや、導電剤を溶媒や合成樹脂バインダに混合して塗布したものが用いられる。

20 電極厚みは、導電性が確保でき光透過性に支障なければ良く、3～1000nm、好ましくは5～400nmが好適である。この場合の外部電圧入力は、直流あるいは交流を重畠しても良い。

25 導電剤としてはベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムパークロレート等のカチオン性高分子電解質、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩等のアニオン性高分子電解質や導電性の酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム微粉末等が用いられる。なお、対向基板上には透明電極材料を使用することもできるが、アルミニウム、銀、ニッケル、銅、金等の非透明電極材料も使用できる。

各電極は帯電した粒子の電荷が逃げないように絶縁性のコート層を

形成することが好ましい。このコート層は、負帯電粒子に対しては正帯電性の樹脂を、正帯電粒子に対しては負帯電性の樹脂を用いると粒子の電荷が逃げ難いので特に好ましい。

電極への外部電圧印加は、直流あるいはそれに交流を重畠しても良い。

また、電極を基板には設けず、基板の外側に基板とは離して設ける場合には、基板外部表面に静電潜像を与え、その静電潜像に応じて発生する電界にて、所定の帯電した色のついた粒子を基板に引き寄せあるいは反発させることにより、静電潜像に対応して配列した粒子を透明な基板を通して表示装置外側から視認する。なお、この静電潜像の形成は、電子写真感光体を用い通常の電子写真システムで行われる静電潜像を本発明の静電画像表示装置の基板上に転写形成する方法や、イオンフローにより静電潜像を基板上に直接形成する等の方法がある。

本発明の画像表示装置では、図3に示すような隔壁4や、図4に示すようなスペーサー5を用いて基板間の空間を細分して、粒子の基板平行方向の余分な粒子移動を阻止し、耐久繰り返し性、メモリー保持性を向上させると共に、基板間の間隔を均一にし、かつ補強し、表示装置自体の強度を上げることもできる。

対向する基板間の空間における粒子の体積占有率は10～80%が好ましく、更に好ましくは10～60%である。80%を超える場合には粒子の移動の支障をきたし、10%未満である場合にはコントラストが明確でなくなり易い。

前記したように、粒子の含水量と溶剤不溶率を管理することは表示安定性向上に効果的であるが、基板間の粒子を取り巻く空隙部分の気体の湿度管理も表示安定性向上に寄与する。具体的には、空隙部分の気体の湿度は、25℃における相対湿度を60%RH以下、好ましくは50%RH以下、更に好ましくは35%RH以下とすることが好ましい。

空隙部分とは、対向する基板1、基板2に挟まれる部分から、粒子3の占有部分、装置シール部分、また必要に応じて設ける後述する隔壁やスペーサー部分を除いた、いわゆる粒子が接する気体部分を指すものとする。

5 気体は、先に述べた湿度領域であれば、その種類は問わないが、乾燥空気、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが好適である。

10 気体は、その湿度が保持されるように装置に封入することが必要であり、例えば、後述する粒子、基板などを所定湿度環境下にて組み立て、更に、外からの湿度侵入を防ぐシール材、シール方法を施し、気体及び粒子を封入した表示装置を作製する。

本発明の画像表示装置では、必要に応じて、対向する基板間に位置する隔壁を形成し、表示部を複数の表示セルから形成することができる。

15 隔壁は各表示素子の四周に設けるのが好ましい。隔壁を平行する二方向に設けることもできる。これにより、基板平行方向の余分な粒子移動を阻止し、耐久繰り返し性、メモリー保持性を介助すると共に、基板間の間隔を均一にかつ補強し画像表示板の強度を上げることもできる。

20 隔壁の形状は、表示にかかる粒子のサイズにより適宜最適設定され、一概には限定されないが、隔壁の幅は10～1000μm、好ましくは30～500μmに、隔壁の高さは10～5000μm、好ましくは10～500μmに調整される。

25 隔壁を形成するにあたり、対向する両基板の各々にリブを形成した後に接合する両リブ法と、片側の基板上にのみリブを形成する片リブ法が考えられるが、接合時のずれを防止する狙いから、片リブ法による隔壁形成が好ましい。隔壁は粒子の横移動を防止できれば良く、隙間が空いていても良い。

これらリブからなる隔壁により形成される表示セルは、図10に示

ごとく、基板平面方向からみて四角状、三角状、ライン状、円形状が例示される。

表示側から見える隔壁断面部分に相当する部分（表示セルの枠部の面積）はできるだけ小さくした方が良く、画像表示の鮮明さが増す。

隔壁の形成方法としては、特に限定されないが、例えば、スクリーン版を用いて所定の位置にペーストを重ね塗りするスクリーン印刷法や、基板上に所望の厚さの隔壁材をベタ塗りし、隔壁として残したい部分のみレジストパターンを隔壁材上に被覆した後、プラスチック材を噴射して隔壁部以外の隔壁材を切削除去するサンドblast法や、該基板上に感光性樹脂を用いてレジストパターンを形成し、レジスト凹部へペーストを埋込んだ後レジスト除去するリフトオフ法（アディティブ法）や、該基板上に、隔壁材料を含有した感光性樹脂組成物を塗布し、露光・現像により所望のパターンを得る感光性ペースト法や、該基板上に隔壁材料を含有するペーストを塗布した後、凹凸を有する金型等を圧着・加圧成形して隔壁形成する鋳型成形法等、種々の方法が採用される。さらに鋳型成形法を応用し、鋳型として感光性樹脂組成物により設けたレリーフパターンを使用する、レリーフ型押し法も採用される。

スクリーン印刷法の具体的プロセスとしては、図11に例示するよう以下工程からなる。

- (1) 隔壁材料となるペーストを作製する。
- (2) 隔壁パターンを印刷できるステンレスメッシュ、ポリエステルメッシュなどからなる製版を準備する
- (3) 片側の基板（必要に応じて、前述した電極パターンを形成した基板）の上に、製版を介して、ペーストを塗布転写する。
- (4) 加熱などにより硬化させる。
- (5) 工程(3)～(4)を、所定の厚み（隔壁の高さに相当）になるまで繰り返し、所望とする隔壁形状を作製する。

ここで、製版は、所定の隔壁パターンを印刷できればいずれでも良いが、例えば、高テンションを確保するためにメッキ処理したメッシュ、高張力材料メッシュなどの金属メッシュ、ポリエステルメッシュ、テトロンメッシュなどの化学繊維メッシュ、あるいは、版枠と印刷エリアの間にポリエステルメッシュを接合したコンビネーションタイプメッシュなどを用いることができる。
5

スクリーン印刷には、通常のスクリーン印刷機を用いることができ、前述製版を介して、ペーストをスキージ、スクレーバーを使い、基板上に転写させる。

10 この場合、スキージのアタック角度は10～30度、好ましくは15～25度、スキージ速度は5～500mm/sec、好ましくは20～100mm/sec、スキージ印圧は0.1～10kg/cm²、好ましくは0.5～3kg/cm²とすることが好ましい。

サンドblast法の具体的プロセスとしては、図12に例示するよ
うに以下の工程からなる。
15

- (1) 隔壁材料となるペーストを作製する。
- (2) 片側の基板（必要に応じて、前述した電極パターンを形成した基板）の上に、ペーストを塗布し、乾燥硬化させる。
- (3) その上に、ドライフィルムフォトレジストを貼りつける。
- (4) 露光、エッチングで隔壁となるパターン部分のみを残す。
20
- (5) レジストが除去されたパターン部分を、サンドblastにより、所定のリブ形状となるまでエッチングする。

なお、サンドblastする場合、留意すべきことは、研磨材に加えるエアー圧力と研磨材の噴射量のバランスを調整して、サンドblast装置ノズルから噴射される研磨材の直進性をできるだけ確保することであり、これにより、研磨材の余分な拡散が少なくなるために、形成される隔壁の最終形状がきれいになり、特に隔壁のサイドエッジが少なくなる。
25

また、サンドblastに用いる研磨材は、ガラスビーズ、タルク、炭酸カルシウム、金属粉体などをも用いることができる。

感光体ペースト法の具体的プロセスとしては、図13に例示するよ
うに以下の工程からなる。

- (1) 感光性樹脂を含む感光性ペーストを作製する。
- (2) 片側の基板（必要に応じて、前述した電極パターンを形成した基
板）の上に、感光性ペーストを塗布する。
- (3) フォトマスクを用いて、隔壁に相当する部位にのみ露光し、感光
ペーストを硬化させる。（必要に応じて、所望の隔壁高さになるまで
工程（2）（3）を繰り返す）
- (4) 現像して、非硬化部分を取り除く。
- (5) 必要に応じて、硬化部分を焼成する。

なお、感光性ペーストは、少なくとも無機粉体、感光性樹脂、光開
始剤を含み、その他として溶剤、樹脂、添加剤からなる。

アディティブ法の具体的プロセスとしては、図14に例示するよ
うに以下の工程からなる。

- (1) 基板上にフォトレジストフィルムを貼り付ける。
- (2) 露光エッチングにより、形成させたい隔壁と隔壁の間になる部分
のみにフォトレジストフィルムを残す。
- (3) 隔壁材料となるペーストを作製し、硬化させる。
- (4) フォトレジストフィルムを取り除き、所定の隔壁形状を形成する。

隔壁用のペーストは、少なくとも無機粉体および樹脂を含み、その
他として溶剤、添加剤等からなる。この無機粉体とは、セラミック粉
体やガラス粉体であり、1種あるいは2種以上を組み合わせて使用す
る。

セラミック粉体を例示すると、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 CuO 、 MgO 、 TiO_2 、 ZnO_2 などの酸化物系セラミック、 SiC 、 AlN 、 Si_3O_4 などの非酸化物系セラミックが挙げられる。

ガラス粉体を例示すると、原料となる SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO を溶融、冷却、粉碎したものが挙げられる。なお、ガラス粉体のガラス転移点 T_g は、 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ にあることが好ましく、この範囲では焼成プロセスでの低温化が図られるので、樹脂へのダメージが少ないメリットがある。

ここで、隔壁用ペースト無機粉体の前記した式で示される粒子径分布 Span を 8 以下、好ましくは 5 以下とすることが好ましい。

隔壁用ペースト無機粉体の粒子径分布 Span を 8 以下の範囲とすることにより、ペースト中の無機粉体のサイズが揃い、先に述べたペーストを塗布～硬化するプロセスを繰り返し積層しても、精度良い隔壁形成を行うことができる。

また、ペースト中の無機粉体の平均粒子径 $d_{0.5}$ を、 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。このような範囲にすることにより、同様に、繰り返し積層時に精度良い隔壁形成を行うことができる。

なお、これらの粒子径分布及び粒子径の求め方は、前記した通りである。

隔壁用のペーストに含まれる樹脂は、前述した無機粉体を含有でき、所定の隔壁形状を形成できればいずれでも良く、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応性樹脂が挙げられるが、要求される隔壁物性を考慮し、分子量が大きく、ガラス転移点ができるだけ高い方が良い。例示すると、アクリル系、スチレン系、エポキシ系、フェノール系、ウレタン系、ポリエステル系、尿素系などが挙げられ、特に、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系、ポリエステル系が好適である。

隔壁用のペーストに添加される溶剤は、前述した無機粉体および樹脂を相溶すればいずれでも良いが、例示すると、フタル酸エステル、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族溶剤、オキシアルコール、ヘキサノール、オクタノールなどのアルコール系溶剤、酢酸エステ

ルなどのエステル系溶剤が挙げられ、通常、無機粉体に対して0.1～50重量部が添加される。

該ペーストには、その他、必要に応じて、染料、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、分散剤、酸化防止剤、硬化剤、硬化促進剤、沈降防止剤を加えても良い。
5

これらから成るペースト材料は、所望の組成にて、混練機、攪拌機、3本ローラなどにて分散調合される。作業性を加味すると、粘度を500～300000cpsとすることが好ましい。

本発明の画像表示装置において、粒子を負又は正に帯電させる方法は、特に限定されないが、コロナ放電法、電極注入法、摩擦法等の粒子を帯電する方法が用いられる。
10

実施例

以下、実施例および比較例により、本発明を具体的に説明するが、
15 本発明は下記により限定されるものではない。

なお、実施例および比較例で得られた実施例、比較例の粒子及び表示装置について、下記の基準に従い、評価を行った。また、以下の記載において「平均粒子径」は「 $d_{0.5}$ 」を意味する。

(1) 表面電位

20 QEA社製CRT2000装置を用い、粒子に対して1mmの間隔をもって配置されたコロナ放電器に、8KVの電圧を印加してコロナ放電を発生させて表面を帯電させ、0.3秒後における表面電位を測定した。なお、測定環境は温度25°C、湿度55RH%とした。

(2-1) コーティング樹脂量-1

25 樹脂をコーティングした粒子について、TGA装置を用いて、昇温速度20°C/minで800°Cまで昇温し、その重量変化より、コーティングされた樹脂量を算出した。

(2-2) コーティング樹脂量-2

樹脂をコーティングした粒子について、D S C 装置を用いて、昇温速度 2 0 °C / m i n で 8 0 0 °C まで昇温し、そのピーク面積比より、コーティングされた樹脂量を算出した。

(3) 溶剤不溶率

各粒子について、メチルエチルケトン溶剤中に 2 5 °C で 2 4 時間浸漬し、1 0 0 °C で 5 時間乾燥した後の重量を測定した。前述した T G A から浸漬前後の重量変化より、次式により算出した。

$$\text{溶剤不溶率 (\%)} = (B / A) \times 100$$

(但し、A は粒子の溶剤浸漬前重量、B はメチルエチルケトン溶剤中に粒子を 2 5 °C で 2 4 時間浸漬後の重量を示す)

(4 - 1) 表示機能の評価 - 1

作製した画像表示装置に、2 5 0 V を印加し、極性を反転させることにより、黒色～黄色の表示を繰り返した。

表示機能の評価は、コントラスト比について、初期、1 0 0 0 0 回繰り返し後、および 5 日放置後を反射画像濃度計 (M a c b e t h 社製 R D 9 1 8 、以下同じ) を用いて測定した。ここで、コントラスト比は黒色表示時反射濃度／黄色表示時反射濃度である。なお、初期のコントラスト比に対する 1 0 0 0 回 (又は 1 0 0 0 0 回) 繰り返し後および 5 日放置後のコントラスト比をコントラスト保持率とした。

(4 - 2) 表示機能の評価 - 2

作製した画像表示装置に、2 5 0 V を印加し、極性を反転させることにより、黒色～黄色の表示を繰り返した。

表示機能の評価は、コントラスト比について、初期、1 0 0 0 回繰り返し後、および 5 日放置後を反射画像濃度計 (M a c b e t h 社製 R D 9 1 8 、以下同じ) を用いて測定した。ここで、コントラスト比は黒色表示時反射濃度／黄色表示時反射濃度である。なお、初期のコントラスト比に対する 1 0 0 0 回繰り返し後および 5 日放置後のコントラスト比をコントラスト保持率とした。

(4-3) 表示機能の評価-3

作製した表示装置に、250Vを印加し、極性を反転させることにより、黒色～白色の表示を10回繰り返し、黒色表示時の反射濃度を測定した。

5 次に保存性を確認するために、電圧印加を止めた状態で10日放置し、再度、反射濃度を測定した。また、再度250Vを印加し、極性を反転させることにより、黒色～白色の表示に異常がないかを確認した。

(4-4) 表示機能の評価-4

10 作製した表示装置に、250Vを印加し、極性を反転させることにより、黒色～白色の表示を繰り返した。

表示機能の評価は、コントラスト比について、反射画像濃度計を用いて測定した。ここで、コントラスト比は黒色表示時反射濃度／白色表示時反射濃度である。また、表示装置を0℃下、25℃下、60℃下に置いて、各温度でのコントラスト比を測定した。

(4-5) 表示機能の評価-5

作製した表示装置に、250Vを印加し、極性を反転させることにより、黒色～白色の表示を繰り返した。

表示機能の評価は、コントラスト比について、初期、10000回繰り返し表示後を反射画像濃度計を用いて測定した。ここで、コントラスト比は黒色表示時反射濃度／白色表示時反射濃度である。なお、初期のコントラスト比に対する10000回繰り返し後のコントラスト比を保持率とした。

(4-6) 表示機能の評価-6

25 作製した表示装置に、印加する電圧を徐々に上げ、粒子が移動して表示が可能となる電圧を最低駆動電圧として測定した。具体例には図9に示すように印加電圧と反射濃度の関係で閾値となる電圧を最低駆動電圧とした。

次に、その最低駆動電圧 + 10 V の電圧を印加し、極性を反転させることにより、黒色～白色の表示を繰り返した。

表示機能の評価は、コントラスト比について、初期、10000回繰り返し後および5日放置後の黒色と白色の表示を反射画像濃度計を用いて測定した。ここで、コントラスト比は黒色表示時反射濃度／白色表示時反射濃度である。なお、初期のコントラスト比に対する10000回繰り返し後および5日放置後のコントラスト比を保持率として表現した。

(4-7) 表示機能の評価－7

作製した表示装置に、500 V を印加し、極性を反転させることにより、黒色～白色の表示を繰り返した。

表示機能の評価は、コントラスト比について、初期、黒色と白色の表示を10000回繰り返し後および5日放置後を反射画像濃度計を用いて測定した。ここで、コントラスト比は黒色表示時反射濃度／白色表示時反射濃度とした。なお、初期のコントラスト比に対する10000回繰り返し後および5日放置後のコントラスト比を保持率とした。

(4-8) 表示機能の評価－8

作製した表示装置に、500 V を印加し、極性を反転させることにより、黒色～白色の表示を繰り返した。

表示機能の評価は、黒色と白色の表示を反射画像濃度計を用いて測定した。ここで、コントラスト比は黒色表示時反射濃度／白色表示時反射濃度である。

また、全面表示時のムラを以下の基準で判定した。

○：全面がほぼ100%黒色／白色に呈色する。

△：黒色表示にやや一部白色が混ざるか、その逆である。

×：かなり黒色／白色が混ざった表示となる。

(5) 粒子径及び粒子径分布Span

Mastersizer2000(商品名、Malvern instruments Ltd. 製)測定機に各粒子を投入し、付属のソフト(体積基準分布を基に粒子径分布、粒子径を算出するソフト)を用いて、下記値を求めた。

$$\text{Span} = (d_{0.9} - d_{0.1}) / d_{0.5}$$

(但し、粒子径分布で、 $d_{0.1}$ はこれ以下の粒子の比率が10%である粒子径(μm)、 $d_{0.5}$ は粒子の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径(μm)、 $d_{0.9}$ はこれ以下の粒子の比率が90%である粒子径(μm)である。)

(6) 表面硬さ

JIS K 7215に準じ、デュロメーターにて測定し、単位はDスケールで求めた。

(7) 吸水率

ASTM D 570準じ、23℃、24時間の測定条件で測定した。

(8) 破断強さ

JIS K 7113に準じて測定した。

(9) アイゾット衝撃強さ

ASTM D 256に準じ、23℃において測定した。

(10) テーバー磨耗量

JIS K 7204に準じ、荷重9.8N、1000回の条件下において測定した。

(11) 引張弾性率

JIS-K 7113に準じて測定した。

(12) 曲げ弾性率

ASTM-D 790に準じて測定した。

(13) 引裂強さ

ASTM-D 624に準じて行ない、サンプル厚みは2mmとした。

(14) 平均粒子径 $d_{0.5}$

上記(5)に記載した方法によって測定した。

(15) 粒子径変化率

樹脂コーティング前後の粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ を測定し、下式による粒子径変化率を得た。

$$\text{粒子径の変化率 } R = r_b / r_a$$

(但し、樹脂コーティング粒子のコーティング前の平均粒子径を r_a 、コーティング後の平均粒子径を r_b とする。)

(16) 表面荷電密度

ブローオフ粉体帯電量測定装置として東芝ケミカル社製のTB-200を用いた。キャリアとして正帯電性・負帯電性の2種類のものを用い、それぞれの場合の単位面積あたり電荷密度（単位： $\mu C/m^2$ ）を測定した。すなわち、正帯電性キャリア（相手を正に帯電させ自らは負になりやすいキャリア）としてパウダーテック社製のF963-2535を、負帯電性キャリア（相手を負に帯電させ自らは正に帯電しやすいキャリア）としてパウダーテック粒子のF921-2535を用いた。

測定された帯電量と別途測定した該粒子の平均粒子径及び比重とから表面電荷密度を求めた。なお、平均粒子径は上述の方法により、また比重は、株式会社島津製作所製比重計（商品名：マルチボリウム密度計H1305）を用いて測定した。

実施例A1

粒子Aは、被コーティング粒子として電子写真用黒色重合トナー（粒子径 $8 \mu m$ の球形）を、予めコーティングする樹脂としてアクリルウレタン樹脂EAU65B（亜細亜工業社製）／IPDI系架橋剤エクセルハードナーHX（亜細亜工業社製）を選択し、作製した。なお、EAU65BとエクセルハードナーHXの比率は、固形分重量比で6対4になるように調整して用いた。

コーティング方法は、スパイラフロー装置（フロイント社製）を用いて、被コーティング粒子を流動させた状態で、メチルエチルケトン

(M E K) 溶剤中に前述のアクリルウレタン樹脂、架橋剤を溶解させた溶液を霧状で吹き込み、被コーティング粒子表面に前述の樹脂をコーティングすると共に、加温し、予め樹脂をコーティングした粒子Aを作製した。

5 粒子Bは、被コーティング粒子として電子写真用黄色重合トナー(粒子径7μmの球形)を、予めコーティングする樹脂としてフッ素系樹脂カイナー2751(エルファトケム社製)を選択し、作製した。

10 コーティング方法は、粒子Aと同様に、スパイラフロー装置(フロント社製)を用いて、被コーティング粒子を流動させた状態で、M E K溶剤中に前述のフッ素系樹脂カイナー2751を溶解させた溶液を霧状で吹き込み、被コーティング粒子表面に前述の樹脂をコーティングすると共に、加温し、予め樹脂をコーティングした粒子Bを作製した。

15 表示装置は以下のように作製した。すなわち、約500Å厚みの酸化インジウム電極を設けた一対のガラス基板を、間隔400μmになるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子A、Bを入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子Aと粒子Bの混合率は同重量づつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は60容量%となるよう20 に調整した。

25 粒子特性及び表示機能の評価結果をA表に示す。

実施例A 2

実施例A 1において、粒子Aのコーティングする樹脂をナイロン樹脂トレジンEF300(帝国化学産業社製)とした以外は、同様にして、表示装置を作製した。

粒子特性及び表示機能の評価結果をA表に示す。

実施例A 3

実施例A 1において、粒子Aコーティングする樹脂に加えて荷電制

5 御剤ポントロンP51(オリエント化学社製) 2 p h r を加えた以外は、同様にして、表示装置を作製した。粒子特性及び表示機能の評価結果をA表に示す。荷電制御剤を添加したことによりコントラストが若干向上した。

実施例 A 4

10 実施例 A 1における粒子Aの作製において、コーティングの噴霧条件を調整し、樹脂コーティング量を増量した以外は、同様にして、表示装置を作製した。粒子特性及び表示機能の評価結果をA表に示す。樹脂コーティング量を多くしたので、耐久性（保持率）が若干低下した。

実施例 A 5

15 実施例 A 1において、粒子Aへのコーティング樹脂をエポキシ樹脂AER6071(旭化成社製)と硬化剤スミキュアーM(住友化学社製)とし、その比率を7対2にしにした以外は、実施例 A 1と同様にして、表示装置を作製した。粒子特性及び表示機能の評価結果をA表に示す。帶電電位が大きくなり、耐久性（保持率）が低下した。

実施例 A 6

20 実施例 A 1において、粒子Aにコーティングする樹脂をアクリルウレタン樹脂EAU65B(亜細亜工業社製)のみとした以外は、同様にして、表示装置を作製した。粒子特性及び表示機能の評価結果をA表に示す。架橋剤を用いないので保存時の劣化が大きくなつた。

比較例 A 1

25 実施例 A 1において、粒子Aおよび粒子B共に樹脂をコーティングせずに、そのまま用いた以外は、同様にして、表示装置を作製した。粒子特性及び表示機能の評価結果をA表に示す。コントラスト比が低く、耐久性（保持率）も低い。

実施例 B 1

粒子Aとして電子写真用黒色重合トナー（粒子径7μmの球形）を

用いた。

表示装置は以下のように作製した。すなわち、約 500 Å 厚みの酸化インジウム電極を設けた一対のガラス基板を、間隔 400 μm になるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子 A、B を入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子 A と粒子 B の混合率は同重量づつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は 60 容量% となるよう 5 に調整した。評価結果を B 表に示す。

実施例 B 2

10 実施例 B 1において、粒子 A を電子写真用黒色粉碎トナー（粒子径 9 μm の粉碎分級タイプ）とした以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を B 表に示す。

実施例 B 3

15 実施例 B 1において、粒子 A をカーボンマイクロビーズ PC（日本カーボン社製）にした以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を B 表に示す。

実施例 B 4

20 実施例 B 1において、粒子 A を以下のように作製した以外は、同様にして、表示装置を作製した。粒子 A は、エポキシ系樹脂 AER6071（旭化成社製、架橋剤の添加なし）にカーボンブラック 4 p h r、荷電制御剤ボントロン N07（オリエント化学社製）2 p h r を添加し、2 軸押し出し機で混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。評価結果を B 表に示す。粒子 A は架橋剤を添加しない粒子なので溶剤不溶率が低く、保存時の劣化が大きい。

実施例 B 5

25 実施例 B 1において、粒子 A をカーボンマイクロビーズ MSB（日本カーボン社製）にした以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価持率）が低下した。

比較例 B 1

実施例 B 1において、粒子 A をカーボンマイクロビーズ ISB(日本カーボン社製)にした以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を B 表に示す。

実施例 C 1

粒子 A は、アクリルウレタン樹脂 EAU206B(亜細亜工業社製)とイソホロジンジイソシアネート(I P D I)系架橋剤エクセルハードナーHX(亜細亜工業社製)にカーボンブラック(CB)4 p h r、荷電制御剤ボントロン N 0 7(オリエント化学社製)2 p h rを添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

粒子 B は、アクリルウレタン樹脂 EAU206B(亜細亜工業社製)と I P D I 系架橋剤エクセルハードナー HX(亜細亜工業社製)に酸化チタン 10 p h r、荷電制御剤ボントロン E89(オリエント化学社製) 2 p h rを添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

約 500 Å 厚みの酸化インジウム電極を設けた一对のガラス基板を、間隔 400 μm になるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子 A、Bを入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子 A と粒子 B の混合率は同重量づつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は 60 容量%となるように調整した。評価結果を C 表に示す。保存性は異常なかった。

実施例 C 2

実施例 C 1において、粒子 A 及び粒子 B を構成する樹脂を、アクリルウレタン樹脂 EAU205B(亜細亜工業社製)と I P D I 系架橋剤エクセルハードナー HX(亜細亜工業社製)へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を C 表に示す。保存性は異常なかった。

実施例 C 3

実施例 C 1において、粒子 A 及び粒子 B を構成する樹脂をアクリルウレタン樹脂 EAU205Bへ変更した（架橋剤なし）以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を C 表に示す。架橋剤がないので保存時の劣化が見られた。

比較例 C 1

実施例 C 1において、粒子 A 及び粒子 B を構成する樹脂を、アクリルウレタン樹脂 EAU188B（亜細亜工業社製）と I P D I 系架橋剤エクセルハードナーHX（亜細亜工業社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を C 表に示す。保存性は異常なかつた。

実施例 D 1

粒子 A は、アクリルウレタン樹脂 EAU204B（亜細亜工業社製）とイソホロジンジイソシアネート（I P D I）系架橋剤エクセルハードナーHX（亜細亜工業社製）にカーボンブラック（CB）4 p h r、荷電制御剤ボントロン N 0 7（オリエント化学社製）2 p h r を添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

粒子 B は、アクリルウレタン樹脂 EAU204B（亜細亜工業社製）と I P D I 系架橋剤エクセルハードナーHX（亜細亜工業社製）に酸化チタン 10 p h r、荷電制御剤ボントロン E89（オリエント化学社製）2 p h r を添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

約 500 Å 厚みの酸化インジウム電極を設けた一対のガラス基板を、間隔 400 μm になるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子 A、B を入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子 A と粒子 B の混合率は同重量づつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は 60 容量% となるように調整した。評価結果を D 表に示す。保存性は

異常が無かった。

実施例 D 2

実施例 D 1において、粒子 A 及び粒子 B を構成する樹脂を、アクリルウレタン樹脂 EAU203B（亜細亜工業社製）と IPDI 系架橋剤エクセルハードナー HX（亜細亜工業社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を D 表に示す。保存性は異常が無かった。

実施例 D 3

実施例 D 1において、粒子 A 及び粒子 B を構成する樹脂を、アクリルウレタン樹脂 EAU203B（亜細亜工業社製）と IPDI 系架橋剤エクセルハードナー HX（亜細亜工業社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を D 表に示す。保存性は異常が無かった。

実施例 D 4

実施例 D 1において、粒子 A 及び粒子 B を構成する樹脂をアクリルウレタン樹脂 EAU203B へ変更した（架橋剤なし）以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を D 表に示す。架橋剤がないので保存時の劣化が見られた。

比較例 D 1

実施例 D 1において、粒子 A 及び粒子 B を構成する樹脂を、アクリルウレタン樹脂 EAU53B（亜細亜工業社製）と IPDI 系架橋剤エクセルハードナー HX（亜細亜工業社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を D 表に示す。保存性は異常が無かった。

実施例 E 1

粒子 A は、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 7247（東レ・デュポン社製）100 質量部にカーボンブラック（CB）4 質量部（phr）、荷電制御剤ボントロン N07（オリエ

ント化学社製) 2 質量部 (p h r) を添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

粒子Bは、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル7247 (東レ・デュポン社製) 100質量部に酸化チタン10質量部 (p h r) 、荷電制御剤ボントロンE89 (オリエント化学社製) 2質量部 (p h r) を添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

約500Å厚みの酸化インジウム電極を設けた一対のガラス基板を、間隔400μmになるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子A、Bを入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子Aと粒子Bの混合率は同重量ずつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は60容量%となるように調整した。また、表示装置の組み立ては、温度25°C、湿度50%RH下の管理された空調下で行なった。評価結果をE表に示す。

実施例E2

実施例E1において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル5557 (東レ・デュポン社製) へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果をE表に示す。

参考例E1

実施例E1において、粒子のガラス基板間への充填率を90容量%へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果をE表に示す。

比較例E1

実施例E1において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル4057 (東レ・デュポン社製) へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果をE

表に示す。

比較例 E 2

実施例 E 1において、粒子を構成する樹脂を樹脂をナイロン樹脂：トレジン E F 3 0 0（帝国化学産業社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を E 表に示す。

実施例 F 1

粒子 A は、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 2 7 5 1（東レ・デュポン社製）100 質量部にカーボンブラック（C B）4 質量部（p h r）、荷電制御剤ボントロン N 0 7（オリエント化学社製）2 質量部（p h r）を添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

粒子 B は、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 2 7 5 1（東レ・デュポン社製）100 質量部に酸化チタン 10 質量部（p h r）、荷電制御剤ボントロン E 8 9（オリエント化学社製）2 質量部（p h r）を添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

約 500 Å 厚みの酸化インジウム電極を設けた一対のガラス基板を、間隔 400 μm になるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子 A、B を入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子 A と粒子 B の混合率は同重量ずつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は 60 容量%となるように調整した。評価結果を F 表に示す。

実施例 F 2

実施例 F 1において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 2 5 7 1（東レ・デュポン社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を F 表に示す。

参考例 F 1

実施例 F 1において、粒子のガラス基板間への充填率を 90 容量%へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を F 表に示す。

比較例 F 1

実施例 F 1において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 4047（東レ・デュポン社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を F 表に示す。

比較例 F 2

実施例 F 1において、粒子を構成する樹脂を樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 3548（東レ・デュポン社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を F 表に示す。

実施例 G 1

粒子 A は、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 6347（東レ・デュポン社製）100 質量部にカーボンブラック（C B）4 質量部（p h r）、荷電制御剤ボントロン N07（オリエント化学社製）2 質量部（p h r）を添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

粒子 B は、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 6347（東レ・デュポン社製）100 質量部に酸化チタン 10 質量部（p h r）、荷電制御剤ボントロン E89（オリエント化学社製）2 質量部（p h r）を添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

約 500 Å 厚みの酸化インジウム電極を設けた一対のガラス基板を、間隔 400 μm になるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子 A、B を入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子 A と粒子 B

の混合率は同重量ずつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は 60 容量%となるように調整した。評価結果を G 表に示す。

実施例 G 2

実施例 G 1において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 6347M（東レ・デュポン社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を G 表に示す。

参考例 G 1

実施例 G 1において、粒子のガラス基板間への充填率を 90 容量%へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を G 表に示す。

比較例 G 1

実施例 G 1において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 7247M（東レ・デュポン社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を G 表に示す。

比較例 G 2

実施例 G 1において、粒子を構成する樹脂を樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 7247F（東レ・デュポン社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を G 表に示す。

実施例 H 1

粒子 A は、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 7247L-01（東レ・デュポン社製）100 質量部にカーボンブラック（CB）4 質量部（phr）、荷電制御剤ボントロン N07（オリエント化学社製）2 質量部（phr）を添加し、混練り後、ジエットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

粒子 B は、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレ

ル 7 2 4 7 L - 0 1 (東レ・デュポン社製) 1 0 0 質量部に酸化チタン 1 0 質量部 (p h r) 、荷電制御剤ボントロン E 8 9 (オリエント化学社製) 2 質量部 (p h r) を添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

約 5 0 0 Å 厚みの酸化インジウム電極を設けた一対のガラス基板を
、間隔 4 0 0 μ m になるようにスペーサーで調整したガラス基板間に
、前述粒子 A 、 B を入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接
着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子 A と粒子 B
の混合率は同重量ずつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は
6 0 容量 % となるように調整した。評価結果を H 表に示す。

実施例 H 2

実施例 H 1 において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテル
エステルエラストマー : ハイトレル 6 3 4 7 L - 0 1 (東レ・デュポン
社製) へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価
結果を H 表に示す。

参考例 H 1

実施例 H 1 において、粒子のガラス基板間への充填率を 9 0 容量 %
へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を H
表に示す。

比較例 H 1

実施例 H 1 において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテル
エステルエラストマー : ハイトレル 6 3 4 7 G 1 0 (東レ・デュポン
社製) へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結
果を H 表に示す。

比較例 H 2

実施例 H 1 において、粒子を構成する樹脂を樹脂をナイロン樹脂 :
トレジン E F 3 0 0 (帝国化学産業社製) へ変更した以外は、同様に
して、表示装置を作製した。評価結果を H 表に示す。

実施例 J 1

粒子Aは、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル5077（東レ・デュポン社製）にカーボンブラック（CB）4 phr、荷電制御剤ボントロンN07（オリエント化学社製）2 phrを添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

粒子Bは、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル5077（東レ・デュポン社製）に酸化チタン10phr、荷電制御剤ボントロンE89（オリエント化学社製）2 phrを添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

約500Å厚みの酸化インジウム電極を設けた一対のガラス基板を、間隔400μmになるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子A、Bを入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子Aと粒子Bの混合率は同重量づつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は60容量%となるように調整した。ここで、空隙を埋める気体は、相対湿度50%RHの空気とした。評価結果をJ表に示す。

実施例 J 2

実施例J1において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル4777（東レ・デュポン社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果をJ表に示す。

実施例 J 3

実施例J1において、粒子のガラス基板間への充填率を90容量%へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果をJ表に示す。粒子の体積占有率が大きいので、コントラストがやや悪化した。

実施例 J 4

実施例J1において、粒子を取り巻く空隙の気体の相対湿度を70

%RH(25°C)へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果をJ表に示す。空隙の気体の湿度が高いので耐久性がやや劣化した。

比較例J 1

実施例J 1において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル3548W（東レ・デュポン社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果をJ表に示す。樹脂の引張弾性率が低く、吸水率も大きいので、耐久性の劣化が大きい。

実施例K 1

粒子Aは、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル6377（東レ・デュポン社製）にカーボンブラック(CB)4phr、荷電制御剤ボントロンN07（オリエント化学社製）2phrを添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

粒子Bは、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル6377（東レ・デュポン社製）に酸化チタン10phr、荷電制御剤ボントロンE89（オリエント化学社製）2phrを添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

約500Å厚みの酸化インジウム電極を設けた一対のガラス基板を、間隔400μmになるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子A、Bを入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子Aと粒子Bの混合率は同重量づつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は60容量%となるように調整した。ここで、空隙を埋める気体は、相対湿度50%RHの空気とした。評価結果をK表に示す。

実施例K 2

実施例K 1において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル5557M（東レ・デュポン社製

)へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果をK表に示す。

実施例 K 3

実施例 K 1において、粒子のガラス基板間への充填率を 90 容量% へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果をK表に示す。粒子の体積占有率が大きいので、コントラストがやや悪化した。

実施例 K 4

実施例 K 1において、粒子を取り巻く空隙の気体の相対湿度を 70 % R H (25°C) へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果をK表に示す。空隙の気体の湿度が高いので耐久性がやや劣化した。

比較例 K 1

実施例 K 1において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 3548W（東レ・デュポン社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果をK表に示す。樹脂の引張弾性率が低く、吸水率も大きいので、耐久性の劣化が大きい。

実施例 L 1

粒子 A は、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 5527（東レ・デュポン社製）にカーボンブラック (CB) 4 phr、荷電制御剤ボントロン N07(オリエント化学社製) 2 phrを添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

粒子 B は、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 5527（東レ・デュポン社製）に酸化チタン 10phr、荷電制御剤ボントロン E89 (オリエント化学社製) 2 phrを添加し、混練り後、ジェットミルにて粉碎分級して粒子を作製した。

約 500 Å 厚みの酸化インジウム電極を設けた一対のガラス基板を

、間隔 $400\mu\text{m}$ になるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子 A、B を入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子 A と粒子 B の混合率は同重量づつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は 60 容量% となるように調整した。ここで、空隙を埋める気体は、相対湿度 50%RH の空気とした。評価結果を表 L に示す。

実施例 L 2

実施例 L 1において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 2551（東レ・デュポン社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を表 L に示す。

実施例 L 3

実施例 L 1において、粒子のガラス基板間への充填率を 90 容量% へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を表 L に示す。粒子の体積占有率が大きいので、コントラストがやや悪化した。

実施例 L 4

実施例 L 1において、粒子を取り巻く空隙の気体の相対湿度を 70%RH（25°C）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を表 L に示す。空隙の気体の湿度が高いので耐久性がやや劣化した。

比較例 L 1

実施例 L 1において、粒子を構成する樹脂を熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー：ハイトレル 4057（東レ・デュポン社製）へ変更した以外は、同様にして、表示装置を作製した。評価結果を表 L に示す。樹脂の引張弾性率が低く、吸水率も大きいので、耐久性の劣化が大きい。

実施例 M 1

表示装置を以下のように作製した。

先ず、隔壁を形成した電極付きの基板を準備した。約 500 Å 厚みの酸化インジウム電極を設けたガラス基板上に、高さ 200 μm のリブを作り、ストライプ状の片リブ構造の隔壁を形成した。

リブの形成は次のように行なった。先ずペーストは、無機粉体として SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 および ZnO の混合物を、溶融、冷却、粉碎したガラス粉体を、樹脂として熱硬化性のエポキシ樹脂を準備して、溶剤にて粘度 12000 cps になるように調製したペーストを作製した。

次に、このペーストを前述の基板全面に塗布し、150 °C で加熱硬化させ、この塗布～硬化を繰り返すことにより、厚み（隔壁の高さに相当）200 μm になるように調整した。ドライフォトレジストを貼り付けて、露光とエッチングにより、ライン 50 μm、スペース 200 μm、ピッチ 250 μm の隔壁パターンが形成されるようなマスクを作製した。サンドblastにより、所定の隔壁形状になるように余分な部分を除去し、所定のストライプ状隔壁を形成した。

更に、粒子 A、粒子 B を準備した。粒子 A は、母粒子としてウレタン粒子（平均粒子径 5.8 μm）を、子粒子としてカーボン（平均粒子径 0.03 μm）を、荷電制御剤としてボントロン No. 7 を混合して、メカノフェュージョン法にて、母粒子の表面に子粒子と荷電制御剤を固定化し、複合粒子化した。粒子 B は、母粒子としてウレタン粒子（平均粒子径 5.8 μm）を、子粒子として TiO_2 （平均粒子径 0.015 μm）、荷電制御剤としてボントロン E 89 を混合して、メカノフェュージョン法にて、母粒子の表面に子粒子と荷電制御剤を固定化し、複合粒子化した。

先に準備したリブを形成した電極付きガラス基板と約 500 Å 厚みの酸化インジウム電極を設けたガラス基板とを、間隔 400 μm になるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子 A、B を入

れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、画像表示装置を作製した。粒子Aと粒子Bの混合率は同重量づつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は60容量%となるように調整した。空隙を埋める気体は、相対湿度35%RHの空気とした。

各粒子の粒子径及び粒子径分布Span（単にSpanと記す）と、母粒子と子粒子の粒子径比、溶剤不溶率および得られた画像表示装置の表示機能の評価結果をM表に示す。

実施例M 2

実施例M 1において、粒子Aの母粒子の材料をカーボンマイクロビーズICBとした以外は、同様にして、表示装置を作製した。各粒子の特性および評価結果をM表に示す。粒子径分布Spanが大きいので、耐久性がやや悪化した。

実施例M 3

実施例M 1において、粒子Bに子粒子の材料に酸化チタン(TiO₂)入りのアクリルとした以外は、同様にして、表示装置を作製した。各粒子の特性および評価結果をM表に示す。粒子Bの母粒子と子粒子の粒子径比が大きいので、最低駆動電圧が若干大きくなり、初期コントラスト比及び保持率がやや低下した。

実施例M 4

実施例M 1において、隔壁を形成しなかった以外は、同様にして、表示装置を作製した。各粒子の特性および評価結果をM表に示す。隔壁がないので、耐久性がやや悪化した。

比較例M 1

実施例M 1において、粒子Aの母粒子の材料にボントロンNo. 7を付与し、粒子Bの母粒子の材料にボントロンE 8 9を付与して、子粒子を用いなかった以外は、同様にして、表示装置を作製した。各粒子の特性および評価結果をM表に示す。子粒子を用いないので駆動電

圧が大幅に悪化した。

実施例 N 1

エタノールに、酸荷電制御剤：ボントロンE 8 4（オリエント化学社製：サリチル酸系金属錯体）5重量%をミキサーで溶解し、濾過により未溶解分を除去した後、該濾液にパーノックCFB200W-40（白色ウレタン粒子：大日本インキ社製）を添加して攪拌し、得られた混合液を5Cの濾紙で濾過し、110°Cで乾燥した。得られた画像表示粒子の平均粒子径および表面荷電密度の測定結果をN表に示す。

実施例 N 2

実施例 N 1において荷電制御剤をボントロンE 8 9（オリエント化学社製：フェノール系縮合物）とした以外は、実施例 N 1と同様にして画像表示粒子を作製した。平均粒子径および表面荷電密度の測定結果をN表に示す。

実施例 N 3

実施例 N 1において荷電制御剤をボントロンN 0 7（オリエント化学社製：ニグロシン化合物）とし、微粒子をパーノックCFB620C-40（黒色ウレタン粒子：大日本インキ社製）とした以外は、実施例 N 1と同様にして画像表示粒子を作製した。平均粒子径および表面荷電密度の測定結果をN表に示す。

実施例 N 4

実施例 N 1において荷電制御剤をボントロンN 2 1（オリエント化学社製：樹脂酸変性アジン）とし、微粒子をパーノックCFB101-40（クリア色ウレタン粒子：大日本インキ社製）とした以外は、実施例 N 1と同様にして画像表示粒子を作製した。平均粒子径および表面荷電密度の測定結果をN表に示す。

比較例 N 1

実施例 N 1においての荷電制御剤を用いなかった以外は実施例 N 1と同様にして画像表示粒子を作製した。平均粒子径および表面荷電密

度の測定結果をN表に示す。

実施例 P 1

樹脂コーティング粒子Aは、白色ポリメチルメタクリレートの球状微粒子（積水化成品工業（株）M BX-5 W、平均粒子径4.3 μm）に、コーティング樹脂としてアクリルウレタン樹脂（EAU65B、亜細亜工業社製）、架橋剤としてIPDI系架橋剤（エクセルハードナーHX、亜細亜工業社製）を用いて製造した。

コーティング方法は、アグロマスターMINI（ホソカワミクロン社製）を用いた。80℃に保温した処理容器内に球状微粒子150gを入れ、攪拌羽根を600 rpmで回転させながら、処理容器底部から80℃の圧縮空気を導入し、粒子を激しく流動した。MEK溶剤中に前述のアクリルウレタン樹脂と架橋剤を溶解し、約30分間スプレーにて霧状に噴霧した。スプレー終了後、さらに10分間乾燥し、樹脂コーティング粒子Aを作製した。樹脂コーティング粒子Aの平均粒子径は7.2 μmであり、粒子径の変化率はR=1.67であった。

樹脂コーティング粒子Bは、黒色のポリメチルメタクリレートの球状微粒子（積水化成品工業社製MBX-5B、平均粒子径5.6 μm）に、コーティング樹脂としてフッ素樹脂（カイナー2751、エルフ・アトケム・ジャパン社製）を用いて製造した。コーティング方法は、粒子Aと同様とした。

樹脂コーティング粒子Bの平均粒子径は7.6 μmであり、粒子径の変化率R=1.36であった。

次に表示装置は以下のように作製した。すなわち、約500 Å厚みの酸化インジウム電極を設けた一対のガラス基板を、間隔200 μmになるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子A、Bを入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子Aと粒子Bの混合率は同重量づつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は60容量%となる

ように調整した。

粒子特性および表示機能の評価結果をP表に示す。

実施例 P 2

実施例 P 1において、樹脂コーティング粒子Aのコーティングする樹脂をナイロン樹脂トレジンE F 3 0 0（帝国化学産業社製）とした以外は、同様にして、表示装置を作製した。粒子特性および表示機能の評価結果をP表に示す。

実施例 P 3

実施例 P 1において、樹脂コーティング粒子Aのコーティング樹脂に加えて荷電制御剤ボントロンP 5 1（オリエント化学社製）を2 p h rを加えた以外は、同様にして、表示装置を作製した。粒子特性および表示機能の評価結果をP表に示す。荷電制御剤を添加したのでコントラストが若干向上した。

実施例 P 4

実施例 P 1における樹脂コーティング粒子Aの作製において、コーティングの噴霧条件を調整し、コーティング樹脂量を増量した以外は、同様にして、表示装置を作製した。粒子特性および表示機能の評価結果をP表に示す。コーティング樹脂量が多すぎるので、保持率が若干低下した。

実施例 P 5

実施例 P 1における樹脂コーティング粒子Aの作製において、コーティングする樹脂をアクリルウレタン樹脂（E A U 6 5 B、亜細亜工業社製）のみとした以外は、同様にして、表示装置を作製した。粒子特性および表示機能の評価結果をP表に示す。架橋剤を用いないので、保存時の劣化が大きい。

比較例 P 1

実施例 P 1において、粒子A、粒子B共に樹脂をコーティングせずに、そのまま用いた以外は、同様にして、表示装置を作製した。粒子

特性および表示機能の評価結果をP表に示す。

実施例Q 1

中心の球形粒子として、平均粒子径 $5.6\text{ }\mu\text{m}$ のPMMA粒子（MBX-8：積水化成品工業社製）を用い、予めトルエン中でスチレンモノマーをAIBN（アゾビスイソブチニトリル）で重合し、数平均分子量2.0万の樹脂成分を得た。該樹脂成分2.5重量%含むスチレン樹脂塗料100gに対して荷電制御剤として4級アンモニウム塩系化合物0.12gを溶解させ、上記の中心粒子を5g分散させ、スプレードライヤーで乾燥させた後、粉碎分級機（FM-120：日本ニューマチック社製）を用いて $5\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の正帯電粒子を得た。得られた粒子をSEMにより断面観察を行なったところ、 $0.6\sim0.9\text{ }\mu\text{m}$ の外層が形成されていることが確認された。また、得られた粒子の表面荷電密度は $+42\text{ }\mu\text{C/m}^2$ 、前記表面電位測定の0.3秒後における表面電位の最大値は460Vであった。

中心粒子となるPMMA単体の屈折率は1.49であり、スチレン樹脂の屈折率は1.60である。

負帯電粒子として電子写真用黒色重合トナー（平均粒子径 $8\text{ }\mu\text{m}$ の球形、表面荷電密度 $-50\text{ }\mu\text{C/m}^2$ 、前記の表面電位測定による0.3秒後における表面電位の最大値450V）を用いた。

粒子の帯電は、両粒子を等量混合攪拌して摩擦帶電を行なった。

この混合粒子を、 $200\text{ }\mu\text{m}$ のスペーサーを介して配置された、一方が内側ITO処理され接続されたガラス基板と、もう一方が銅基板であるセル中に空間率70%で充填し、表示装置を得た。

ITOガラス基板、銅基板それぞれが電源に接続され、ITOガラス基板を負極に、銅基板を正極となるように250Vの直流電圧をかけると正帯電粒子は負極に、負帯電粒子は正極にそれぞれ飛翔し、ガラス基板を通して観察される表示装置は白色に表示された。次に印加電圧の極性を逆にすると、粒子はそれぞれ逆極に飛翔して、表示装置

は黒色に表示された。

電圧印加に対する応答時間を測定したところ 1 m sec であった。各表示において、電圧印加を停止して 1 日間放置したが、表示は保たれていた。

5 次に、印加電圧の極性反転を 1 万回繰り返したが、応答速度の変化は殆どなかった。

実施例 R 1

P M M A樹脂に荷電制御剤として 4 級アンモニウム塩系化合物をプラスミルにて練り込んだ後、コーヒーミルにて破碎粉碎し、粉碎分级機 (F M - 1 2 0 : 日本ニューマチック社製) を用いて 1 ~ 5 μ m の不定形粒子を得た。

この不定形粒子 30 重量部に 70 重量部のスチレンモノマーと 0.5 重量部の A I B N (アゾビスイソブチニトリル) 及び荷電制御剤として 5 重量部の 4 級アンモニウム塩系化合物を加えて混合し、得られた液を 10 倍量の 0.5 % 界面活性剤 (ラウリル硫酸ナトリウム) 水溶液に分散させて懸濁重合させ、濾過、乾燥させた後、粉碎分级機 (F M - 1 2 0 : 日本ニューマチック社製) を用いて 5 ~ 10 μ m の正帯電粒子を得た。得られた粒子の表面荷電密度は +43 μ C / m² 、前記表面電位測定の 0.3 秒後における表面電位の最大値は 450 V であった。不定形粒子である P M M A 単体の屈折率は 1.49 であり、スチレン樹脂の屈折率は 1.60 である。

負帯電粒子として電子写真用黒色重合トナー (平均粒子径 8 μ m の球形、表面荷電密度 -50 μ C / m² 、前記の表面電位測定による 0.3 秒後における表面電位の最大値 450 V) を用いた。

25 粒子の帯電は、両粒子を等量混合攪拌して摩擦帯電を行なった。

この混合粒子を、200 μ m のスペーサーを介して配置された、一方が内側 I T O 处理され接続されたガラス基板と、もう一方が銅基板であるセル中に空間率 70 % で充填し、表示装置を得た。I T O ガラ

ス基板、銅基板それが電源に接続され、ITOガラス基板を負極に、銅基板を正極となるように250Vの直流電圧をかけると正帯電粒子は負極に、負帯電粒子は正極にそれぞれ飛翔し、ガラス基板を通して観察される表示装置は白色に表示された。次に印加電圧の極性を逆にすると、粒子はそれぞれ逆極に飛翔して、表示装置は黒色に表示された。

電圧印加に対する応答時間を測定したところ1msecであった。各表示において、電圧印加を停止して1日間放置したが、表示は保たれていた。

次に、印加電圧の極性反転を1万回繰り返したが、応答速度の変化は殆どなかった。

実施例 S 1

正帯電粒子として、メチルメタアクリレートモノマー80重量部とメタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチルモノマー20重量部に0.5重量部のAIBN(アゾビスイソブチニトリル)を溶解し、カップリング処理して親油性とした酸化チタン20重量部を分散させて得られた液を、10倍量の0.5%界面活性剤(ラウリル硫酸ナトリウム)水溶液に分散させて懸濁重合させ、濾過、乾燥させた後、粉碎分級機(FM-120:日本ニューマチック社製)を用いて5~10μmの白色粒子を得た。得られた粒子の表面荷電密度は+44μC/m²、前記表面電位測定の0.3秒後における表面電位の最大値は410Vであった。

負帯電粒子としては、スチレンモノマーに0.5重量部のAIBN(アゾビスイソブチニトリル)及び染料として含金属アゾ系化合物5重量部を溶かし込んだ液を、10倍量の0.5%界面活性剤(ラウリル硫酸ナトリウム)水溶液に分散させて懸濁重合させ、濾過、乾燥させた後、粉碎分級機(FM-120:日本ニューマチック社製)を用いて5~10μmの黒色粒子を得た。得られた粒子の表面荷電密度は

— 4 0 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 、前記の表面電位測定による 0.3 秒後における表面電位の最大値 480 V) であった。

粒子の帯電は、両粒子を等量混合攪拌して摩擦帯電を行なった。

この混合粒子を、200 μm のスペーサーを介して配置された、一方が内側 ITO 处理され接続されたガラス基板と、もう一方が銅基板であるセル中に空間率 70 % で充填し、表示装置を得た。

ITO ガラス基板、銅基板それぞれが電源に接続され、ITO ガラス基板を負極に、銅基板を正極となるように 250 V の直流電圧をかけると正帯電粒子は負極に、負帯電粒子は正極にそれぞれ飛翔し、ガラス基板を通して観察される表示装置は白色に表示された。次に印加電圧の極性を逆にすると、粒子はそれぞれ逆極に飛翔して、表示装置は黒色に表示された。

電圧印加に対する応答時間を測定したところ 1 m sec であった。各表示において、電圧印加を停止して 1 日間放置したが、表示は保たれていた。

次に、印加電圧の極性反転を 1 万回繰り返したが、応答速度の変化は殆どなかった。

実施例 T 1

粒子 A は、エタノールに荷電制御剤：ボントロン E 84 (オリエント化学社製：サリチル酸系金属錯体) 5 重量% をミキサーで溶解し、濾過により未溶解分を除去した後、該濾液にパーノック CFB 200 W-40 (白色ウレタン粒子：大日本インキ社製) を添加して攪拌し、得られた混合液を 5 C の濾紙で濾過し、110 °C で乾燥した。

粒子 B は、エタノールに荷電制御剤：ボントロン N 9 (オリエント化学社製) 5 重量% をミキサーで溶解し、濾過により未溶解分を除去した後、該濾液にウレタン粒子：パーノック CFB 620 C-40 (黒色ウレタン粒子：大日本インキ社製) を添加して攪拌し、得られた混合液を 5 C の濾紙で濾過し、110 °C で乾燥した。

次に表示装置は以下のように作製した。すなわち、約 500 Å 厚みの酸化インジウム電極を設けた一対のガラス基板を、間隔 200 μm になるようにスペーサーで調整したガラス基板間に、前述粒子 A、B を入れ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着すると共に、粒子を封入し、表示装置を作製した。粒子 A と粒子 B の混合率は同重量づつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は 60 容量%となるように調整した。

粒子特性および表示機能の評価結果を T 表に示す。

実施例 T 2

実施例 T 1 における粒子 B の荷電制御剤に代えてアミノシランカップリング剤（日本ユニカ社製 A 1120）を用いた以外は、実施例 T 1 と同様にして粒子および表示装置を作製した。粒子特性および表示機能の評価結果を T 表に示す。

実施例 T 3

実施例 T 1 における粒子 A の荷電制御剤を用いなかった以外は実施例 T 1 と同様にして粒子および表示装置を作製した。粒子特性および表示機能の評価結果を T 表に示す。

比較例 T 1

実施例 T 2 における粒子 A の荷電制御剤を用いなかった以外は実施例 T 1 と同様にして粒子および表示装置を作製した。粒子特性および表示機能の評価結果を T 表に示す。

A表-1

	実施例A1	実施例A2	実施例A3	実施例A4
(粒子A)				
被コートイング粒子	黒色トナー	黒色トナー	黒色トナー	黒色トナー
コートイング樹脂	EAU65B/HX	トレジン/EF300	EAU65B/HX	EAU65B/HX
コートイング樹脂量-1(%)	4	5	4	38
樹脂帶電電位(V)	8	10	8	8
樹脂溶剤不溶率(%)	92	89	92	92
添加剤			ホントロンP51	
(粒子B)				
被コートイング粒子	黄色トナー	黄色トナー	黄色トナー	黄色トナー
コートイング樹脂	カイナ-2751	カイナ-2751	カイナ-2751	カイナ-2751
コートイング樹脂量-1(%)	3	3	3	3
樹脂帶電電位(V)	23	23	23	23
樹脂溶剤不溶率(%)	88	88	88	88
(表示機能評価-1)				
初期コントラスト比①	7.8	7.0	8.9	8.0
10000回後				
コントラスト比②	7.3	6.6	8.2	7.2
保持率%((②)/(①))	94	94	92	92
5日放置後				
コントラスト比③	7.2	6.5	8.0	6.9
保持率%((③)/(①))	92	92	89	86

A表-2

	実施例A5	実施例A6	比較例A1
(粒子A)			
被コートイング粒子	黒色トナー	黒色トナー	黒色トナー
コートイング樹脂	ARE6071/スマキュアM	EAU65B	無
コートイング樹脂量-1(%)	6	4	
樹脂帶電電位(V)	330	8	
樹脂溶剤不溶率(%)	88	48	
添加剤			
(粒子B)			
被コートイング粒子	黄色トナー	黄色トナー	黄色トナー
コートイング樹脂	カイナ-2751	カイナ-2751	カイナ-2751
コートイング樹脂量-1(%)	3	3	
樹脂帶電電位(V)	23	23	
樹脂溶剤不溶率(%)	88	88	
(表示機能評価-1)			
初期コントラスト比①	7.8	7.8	7.1
10000回後			
コントラスト比②	5.9	7	3.9
保持率%((②)/(①))	76	90	55
5日放置後			
コントラスト比③	5.0	4.8	3.0
保持率%((③)/(①))	64	61	42

B表-1

	実施例B1	実施例B2	実施例B3
(粒子A)			
粒子	黒色トナー	黒色トナー	カーボンマイクロビーズPC
スパン	0.74	1.23	2.72
平均粒径①(μm)	7.0	9.2	12.5
溶剤不溶率(%)	8.9	89	87
(粒子B)			
粒子	黄色トナー	黄色トナー	黄色トナー
スパン	0.66	0.66	0.66
平均粒径②(μm)	9.1	9.1	9.1
溶剤不溶率(%)	92	92	92
粒子径比(②/①)	1.3	1	1.4
(表示機能評価-2)			
初期コントラスト比③	7.1	6.9	7.2
1000回後			
コントラスト比④	6.6	6.2	6.6
保持率(④/③)	93	90	92
5日放置後			
コントラスト比⑥	6.5	6.1	6.3
保持率(⑥/③)	92	88	87

B表-2

	実施例B4	実施例B5	比較例B1
(粒子A)			
粒子	AER6071/カーボン	カーボンマイクロビーズMSB	カーボンマイクロビーズICB
スパン	4.8	4.9	8.4
平均粒径①(μm)	19.2	62.8	471.4
溶剤不溶率(%)	49	87	87
(粒子B)			
粒子	黄色トナー	黄色トナー	黄色トナー
スパン	0.66	0.66	0.66
平均粒径②(μm)	9.1	9.1	9.1
溶剤不溶率(%)	92	92	92
粒子径比(②/①)	2.1	6.87	51.6
(表示機能評価-2)			
初期コントラスト比③	6.9	5.0	4.3
1000回後			
コントラスト比④	6.0	3.5	2.15
保持率(④/③)	87	70	50
5日放置後			
コントラスト比⑥	4.21	3.4	1.76
保持率(⑥/③)	61	68	41

C表-1

	実施例C1	実施例C2
(粒子A)		
樹脂材料	EAU206B/HX	EAU205B/HX
添加物	CB/ポントロンN07	CB/ポントロンN07
(粒子B)		
樹脂材料	EAU206B/HX	EAU205B/HX
添加物	TiO2/ポントロンE89	TiO2/ポントロンE89
樹脂表面電位(V)	405	380
樹脂溶剤不溶率(%)	92	89
(表示機能評価-3)		
10回時反射濃度①	1.8	1.7
10日放置後反射濃度②	1.6	1.5
保持率(②/①、%)	92	88

C表-2

	実施例C3	比較例C1
(粒子A)		
樹脂材料	EAU206B	EAU188B/HX
添加物	CB/ポントロンN07	CB/ポントロンN07
(粒子B)		
樹脂材料	EAU206B	EAU188B/HX
添加物	TiO2/ポントロンE89	TiO2/ポントロンE89
樹脂表面電位(V)	405	156
樹脂溶剤不溶率(%)	48	90
(表示機能評価-3)		
10回時反射濃度①	1.7	1.7
10日放置後反射濃度②	1.4	0.6
保持率(②/①、%)	82	35

D表-1

	実施例D1	実施例D2	実施例D3
(粒子A)			
樹脂材料	EAU204B/HX	EAU203B/HX	EAU204B/HX
添加物	CB/ポントロンN07	CB/ポントロンN07	CB/ポントロンN07
表面電位(V)	430	305	430
溶剤不溶率(%)	90	86	90
(粒子B)			
樹脂材料	EAU204B/HX	EAU203B/HX	EAU203B/HX
添加物	TiO ₂ /ポントロンE89	TiO ₂ /ポントロンE89	TiO ₂ /ポントロンE89
表面電位(V)	400	320	320
溶剤不溶率(%)	90	87	87
粒子Aと粒子Bの			
表面電位差(V)	30	15	110
(表示機能評価-3)			
10回時反射濃度①	1.90	1.75	1.69
10日放置後反射濃度②	1.73	1.54	1.35
保持率(②/①、%)	91	88	80

D表-2

	実施例D4	比較例D1
(粒子A)		
樹脂材料	EAU204B	EAU53B/HX
添加物	CB/ポントロンN07	CB/ポントロンN07
表面電位(V)	410	60
溶剤不溶率(%)	48	87
(粒子B)		
樹脂材料	EAU204B	EAU188B/HX
添加物	TiO ₂ /ポントロンE89	TiO ₂ /ポントロンE89
表面電位(V)	390	75
溶剤不溶率(%)	48	87
粒子Aと粒子Bの		
表面電位差(V)	30	15
(表示機能評価-3)		
10回時反射濃度①	1.89	1.7
10日放置後反射濃度②	1.66	0.61
保持率(②/①、%)	88	36

E表-1

	実施例E1	実施例E2	参考例E1
(粒子A)			
樹脂材料	ハイトレル7247	ハイトレル5557	ハイトレル7247
添加物	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07
(粒子B)			
樹脂材料	ハイトレル7247	ハイトレル5557	ハイトレル7247
添加物	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89
樹脂の0°C表面硬さ(度)	75	58	75
樹脂の25°C表面硬さ(度)	71	55	71
樹脂の100°C表面硬さ(度)	61	44	61
0°C表面硬さ／100°C表面硬さ	1.23	1.32	1.23
粒子の体積占有率(%)	60	60	90
樹脂の吸水率(%)	0.3	0.4	0.3
樹脂の溶剤不溶率(%)	92	93	92
(表示機能評価-4)			
コントラスト比 0°C	8.22	8.18	6.20
25°C	8.19	8.11	6.15
60°C	7.99	7.88	6.02

E表-2

	比較例E1	比較例E2
(粒子A)		
樹脂材料	ハイトレル4057	トレジンEF300
添加物	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07
(粒子B)		
樹脂材料	ハイトレル4057	トレジンEF300
添加物	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89
樹脂の0°C表面硬さ(度)	44	41
樹脂の25°C表面硬さ(度)	39	31
樹脂の100°C表面硬さ(度)	25	16
0°C表面硬さ／100°C表面硬さ	1.76	2.63
粒子の体積占有率(%)	60	60
樹脂の吸水率(%)	0.8	5.3
樹脂の溶剤不溶率(%)	93	86
(表示機能評価-4)		
コントラスト比 0°C	8.16	8.00
25°C	8.01	7.99
60°C	3.84	2.55

F表-1

	実施例F1	実施例F2	参考例F1
(粒子A)			
樹脂材料	ハイトレル2751	ハイトレル2571	ハイトレル2751
添加物	CB/ポントロンN07	CB/ポントロンN07	CB/ポントロンN07
(粒子B)			
樹脂材料	ハイトレル2751	ハイトレル2571	ハイトレル2751
添加物	TiO2/ポントロンE89	TiO2/ポントロンE89	TiO2/ポントロンE89
樹脂の破断強さ(Mpa)	35.0	29.0	35.0
粒子の体積占有率(%)	60	60	90
樹脂の吸水率(%)	0.2	0.2	0.2
樹脂の溶剤不溶率(%)	91	92	91
(表示機能評価-5)			
初期コントラスト比	8.22	8.12	6.50
10000回後コントラスト比(保持率)	7.41(90%)	7.15(88%)	5.91(91%)

F表-2

	比較例F1	比較例F2
(粒子A)		
樹脂材料	ハイトレル4047	ハイトレル3548
添加物	CB/ポントロンN07	CB/ポントロンN07
(粒子B)		
樹脂材料	ハイトレル4047	ハイトレル3548
添加物	TiO2/ポントロンE89	TiO2/ポントロンE89
樹脂の破断強さ(Mpa)	19.3	11.5
粒子の体積占有率(%)	60	60
樹脂の吸水率(%)	0.8	3.6
樹脂の溶剤不溶率(%)	92	92
(表示機能評価-5)		
初期コントラスト比	8.23	8.01
10000回後コントラスト比(保持率)	5.02(61%)	4.24(53%)

G表-1

	実施例G1	実施例G2	参考例G1
(粒子A)			
樹脂材料	ハイトレル6347	ハイトレル6347M	ハイトレル6347
添加物	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07
(粒子B)			
樹脂材料	ハイトレル6347	ハイトレル6347M	ハイトレル6347
添加物	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89
樹脂のアイソット衝撃強さ(ノッチ付)(J/m)	240	130	240
粒子の体積占有率(%)	60	60	90
樹脂の吸水率(%)	0.4	0.4	0.4
樹脂の溶剤不溶率(%)	93	92	93
(表示機能評価-5)			
初期コントラスト比	8.20	8.09	6.40
10000回後コントラスト比(保持率)	7.46(91%)	7.04(87%)	5.70(89%)

G表-2

	比較例G1	比較例G2
(粒子A)		
樹脂材料	ハイトレル7247M	ハイトレル7247F
添加物	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07
(粒子B)		
樹脂材料	ハイトレル7247M	ハイトレル7247F
添加物	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89
樹脂のアイソット衝撃強さ(ノッチ付)(J/m)	90	50
粒子の体積占有率(%)	60	60
樹脂の吸水率(%)	0.3	0.2
樹脂の溶剤不溶率(%)	92	92
(表示機能評価-5)		
初期コントラスト比	8.19	8.15
10000回後コントラスト比(保持率)	4.83(59%)	3.91(48%)

H表-1

	実施例H1	実施例H2	参考例H1
(粒子A)			
樹脂材料	ハイトレル7247L-01	ハイトレル6347L-01	ハイトレル7247L-01
添加物	CB/ポントロンN07	CB/ポントロンN07	CB/ポントロンN07
(粒子B)			
樹脂材料	ハイトレル7247L-01	ハイトレル6347L-01	ハイトレル7247L-01
添加物	TiO ₂ /ポントロンE89	TiO ₂ /ポントロンE89	TiO ₂ /ポントロンE89
テープ-摩耗量(mg)	8.1	9.2	8.1
粒子の体積占有率(%)	60	60	90
樹脂の吸水率(%)	0.3	0.3	0.3
樹脂の溶剤不溶率(%)	93	91	93
(表示機能評価-5)			
初期コントラスト比	8.25	8.22	6.11
10000回後コントラスト比(保持率)	7.51(91%)	7.23(88%)	5.25(86%)

H表-2

	比較例H1	比較例H2
(粒子A)		
樹脂材料	ハイトレル6347G10	トレジンEF300
添加物	CB/ポントロンN07	CB/ポントロンN07
(粒子B)		
樹脂材料	ハイトレル6347G10	トレジンEF300
添加物	TiO ₂ /ポントロンE89	TiO ₂ /ポントロンE89
テープ-摩耗量(mg)	28.2	32.9
粒子の体積占有率(%)	60	60
樹脂の吸水率(%)	0.3	5.3
樹脂の溶剤不溶率(%)	92	86
(表示機能評価-5)		
初期コントラスト比	8.14	7.88
10000回後コントラスト比(保持率)	3.91(48%)	2.44(31%)

J表-1

	実施例J1	実施例J2	実施例J3
(粒子A)			
樹脂	ハイトレル5077	ハイトレル4777	ハイトレル5077
添加物	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07
(粒子B)			
樹脂	ハイトレル5077	ハイトレル4777	ハイトレル5077
添加物	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89
粒子の体積占有率(%)	60	60	90
空隙気体の			
相対湿度(%RH)	50	50	50
(樹脂の物性評価)			
引張弾性率(Mpa)	84.4	56.4	84.4
吸水率(重量%)	0.6	0.7	0.6
溶剤不溶率(%)	91	92	91
(表示機能評価-5)			
初期コントラスト比①	8.20	8.11	6.4
10000回繰返し後			
コントラスト比②	7.38	7.06	5.71
保持率(②/①,%)	90	87	89

J表-2

	実施例J4	比較例J1
(粒子A)		
樹脂	ハイトレル5077	ハイトレル3548W
添加物	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07
(粒子B)		
樹脂	ハイトレル5077	ハイトレル3548W
添加物	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89
粒子の体積占有率(%)	60	60
空隙気体の		
相対湿度(%RH)	70	50
(樹脂の物性評価)		
引張弾性率(Mpa)	84.4	21.3
吸水率(重量%)	0.6	3.6
溶剤不溶率(%)	91	92
(表示機能評価-5)		
初期コントラスト比①	8.18	8.0
10000回繰返し後		
コントラスト比②	6.71	4.24
保持率(②/①,%)	82	51

K表-1

	実施例K1	実施例K2	実施例K3
(粒子A)			
樹脂	ハイトレル6377	ハイトレル5557M	ハイトレル6377
添加物	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07
(粒子B)			
樹脂	ハイトレル6377	ハイトレル5557M	ハイトレル6377
添加物	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89
粒子の体積占有率(%)	60	60	90
空隙気体の			
相対湿度(%RH)	50	50	50
(樹脂の物性評価)			
曲げ弾性率(Mpa)	355	236	355
吸水率(重量%)	0.4	0.4	0.4
溶剤不溶率(%)	91	92	91
(表示機能評価-5)			
初期コントラスト比①	8.23	8.20	6.4
10000回繰返し後			
コントラスト比②	7.49	7.22	5.73
保持率(②/①,%)	91	88	89

K表-2

	実施例K4	比較例K1
(粒子A)		
樹脂	ハイトレル6377	ハイトレル3548W
添加物	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07
(粒子B)		
樹脂	ハイトレル6377	ハイトレル3548W
添加物	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89
粒子の体積占有率(%)	60	60
空隙気体の		
相対湿度(%RH)	70	50
(樹脂の物性評価)		
曲げ弾性率(Mpa)	355	402
吸水率(重量%)	0.4	3.6
溶剤不溶率(%)	91	92
(表示機能評価-5)		
初期コントラスト比①	8.20	8.00
10000回繰返し後		
コントラスト比②	6.56	4.16
保持率(②/①,%)	80	52

L表-1

	実施例L1	実施例L2	実施例L3
(粒子A)			
樹脂	ハイトレル5527	ハイトレル2551	ハイトレル5527
添加物	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07
(粒子B)			
樹脂	ハイトレル5527	ハイトレル2551	ハイトレル5527
添加物	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89
粒子の体積占有率(%)	60	60	90
空隙気体の			
相対湿度(%RH)	50	50	50
(樹脂の物性評価)			
引裂強さ(kg/cm)	232	216	232
吸水率(重量%)	0.4	0.6	0.4
溶剤不溶率(%)	91	92	91
(表示機能評価-5)			
初期コントラスト比①	8.18	8.10	6.4
10000回繰返し後			
コントラスト比②	7.28	6.97	5.62
保持率(②/①,%)	89	86	88

L表-2

	実施例L4	比較例L1
(粒子A)		
樹脂	ハイトレル5527	ハイトレル4057
添加物	CB/ポンtronN07	CB/ポンtronN07
(粒子B)		
樹脂	ハイトレル5527	ハイトレル4057
添加物	TiO2/ポンtronE89	TiO2/ポンtronE89
粒子の体積占有率(%)	60	60
空隙気体の		
相対湿度(%RH)	70	50
(樹脂の物性評価)		
引裂強さ(kg/cm)	232	95
吸水率(重量%)	0.4	0.8
溶剤不溶率(%)	91	92
(表示機能評価-5)		
初期コントラスト比①	8.15	8.00
10000回繰返し後		
コントラスト比②	6.56	4.00
保持率(②/①,%)	80	50

M表-1

	実施例1	実施例2	実施例3
(粒子A)			
母粒子・材料	ウレタン	カーボンマイクロビーズ	ウレタン
(荷電制御剤)			
粒子径(μm)	5.8	471.4	5.8
Span	1.8	8.4	1.8
子粒子・材料	カーボン	カーボン	カーボン
(荷電制御剤)	ポントロンNo.7	ポントロンNo.7	ポントロンNo.7
粒子径(μm)	0.03	0.03	0.03
母粒子と子粒子の粒子径比	193	1571	193
溶剤不溶率(%)	90	89	90
(粒子B)			
母粒子・材料	ウレタン	ウレタン	ウレタン
(荷電制御剤)			
粒子径(μm)	5.8	5.8	5.8
Span	1.8	1.8	1.8
子粒子・材料	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
(荷電制御剤)	ポントロンE89	ポントロンE89	ポントロンE89
粒子径(μm)	0.015	0.015	0.3
母粒子と子粒子の粒子径比	386	386	19
溶剤不溶率(%)	92	92	86
母粒子と子粒子の複合化法	メカノフージョン	メカノフージョン	メカノフージョン
空隙気体の相対湿度(%RH)	35	35	35
隔壁の有無	有	有	有
(表示機能の評価-6)			
最低駆動電圧(V)	22	29	9.5
初期のコントラスト比	7.3	7.11	6.9
10000回後のコントラスト比(保持率)	6.42(88%)	5.40(76%)	5.31(77%)
5日放置後のコントラスト比(保持率)	6.13(84%)	5.18(73%)	4.83(70%)

M表-2

	実施例4	比較例1
(粒子A)		
母粒子・材料	ウレタン	ウレタン
(荷電制御剤)		ポントロンNo.7
粒子径(μm)	5.8	5.8
Span	1.8	1.8
子粒子・材料	カーボン	無
(荷電制御剤)	ポントロンNo.7	
粒子径(μm)	0.03	
母粒子と子粒子の粒子径比	193	
溶剤不溶率(%)	90	
(粒子B)		
母粒子・材料	ウレタン	ウレタン
(荷電制御剤)		ポントロンE89
粒子径(μm)	5.8	5.8
Span	1.8	1.8
子粒子・材料	TiO ₂	無
(荷電制御剤)	ポントロンE89	
粒子径(μm)	0.015	
母粒子と子粒子の粒子径比	386	386
溶剤不溶率(%)	92	92
母粒子と子粒子の複合化法	メカノフージョン	無
空隙気体の相対湿度(%RH)	35	35
隔壁の有無	無	有
(表示機能の評価-6)		
最低駆動電圧(V)	22	220
初期のコントラスト比	7.2	7.9
10000回後のコントラスト比(保持率)	6.05(84%)	6.95(88%)
5日放置後のコントラスト比(保持率)	5.76(80%)	6.56(83%)

N表-1

	実施例1	実施例2	実施例3
微粒子	CFB200W-40	CFB200W-40	CFB620-40
荷電制御剤	ポントロンE84	ポントロンE89	ポントロンN07
色	白	白	黒
平均粒子径(μm)	8.2	8.2	8.2
表面電荷密度(μC/m ²)	-15	-21	16

N表-2

	実施例4	比較例1
微粒子	CFB101-40	CFB200W-40
荷電制御剤	ポントロンN21	
色	黒	白
平均粒子径(μm)	8.2	8.2
表面電荷密度(μC/m ²)	35	-3

P表-1

	実施例1	実施例2	実施例3
(粒子A)			
核粒子	MBX-5W	MBX-5W	MBX-5W
コーティング樹脂材料	EAU65B	EF300	EAU65B
架橋剤	HX	HX	HX
荷電制御剤			ポントロンP51
コーティング樹脂量-2(%)	4	5	4
粒子径変化率(%)	1.67	1.82	1.73
溶剤不溶率(%)	92	89	92
(粒子B)			
核粒子	MBX-5B	MBX-5B	MBX-5B
コーティング樹脂材料	カイナ-2751	カイナ-2751	カイナ-2751
コーティング樹脂量-2(%)	3	3	3
粒子径変化率(%)	1.36	1.36	1.36
溶剤不溶率(%)	88	88	88
(表示機能評価-7)			
コントラスト比(保持率)			
初期	7.8	7.0	8.9
10000回後	7.9(94)	6.6(94)	8.2(92)
5日放置後	7.2(92)	6.5(92)	8.0(89)

P表-2

	実施例4	実施例5	比較例1
(粒子A)			
核粒子	MBX-5W	MBX-5W	MBX-5W
コーティング樹脂材料	EAU65B	EAU65B	
架橋剤	HX		
荷電制御剤			
コーティング樹脂量-2(%)	38	4	
粒子径変化率(%)	3.56	1.70	
溶剤不溶率(%)	92	48	
(粒子B)			
核粒子	MBX-5B	MBX-5B	MBX-5B
コーティング樹脂材料	カイナ-2751	カイナ-2751	
コーティング樹脂量-2(%)	3	3	
粒子径変化率(%)	1.36	1.36	
溶剤不溶率(%)	88	88	
(表示機能評価-7)			
コントラスト比(保持率)			
初期	8.0	7.8	7.1
10000回後	7.2(90)	7.0(90)	3.9(55)
5日放置後	6.9(86)	4.8(61)	3.0(42)

T表-1

	実施例T1	実施例T2
(粒子A)		
材料	CFB200W-40	CFB200W-40
表面処理	ポントロンE89	ポントロンE89
色	白	白
粒径(μm)	14.6	14.6
表面電荷密度(μC/m ²)	-38.1	-38.1
(粒子B)		
材料	CFB620-C	CFB620-C
表面処理	ポントロンN21	A1120
色	黒	黒
粒径(μm)	13.6	13.6
表面電荷密度(μC/m ²)	36.1	10.7
表面電荷密度差(μC/m ²)	74.2	48.8
(表示機能評価-8)		
画像濃度		
全面白表示時(A)	0.15	0.15
全面黒表示時(B)	1.3	1.24
コントラスト比(B/A)	8.6	8.3
全面表示時のムラ	○	○

T表-2

	実施例T3	比較例T1
(粒子A)		
材料	CFB200W-40	CFB200W-40
表面処理		
色	白	白
粒径(μm)	14.6	14.6
表面電荷密度(μC/m ²)	-0.2	-0.2
(粒子B)		
材料	CFB620-C	CFB620-C
表面処理	ポントロンN21	A1120
色	黒	黒
粒径(μm)	13.6	13.6
表面電荷密度(μC/m ²)	36.1	10.7
表面電荷密度差(μC/m ²)	36.3	10.9
(表示機能評価-8)		
画像濃度		
全面白表示時(A)	0.23	0.34
全面黒表示時(B)	1.3	1.05
コントラスト比(B/A)	5.7	3.1
全面表示時のムラ	○～△	×

産業上の利用可能性

本発明によれば、次のような効果が得られる。

- ①樹脂でコーティングされている粒子とすることにより、画像表示装置の高機能化を図ることができ、耐久性を向上させることができる。
- 5 ②粒子径分布のスパンの小さい粒子とすることにより、コントラスト比が高い画像が得られ、耐久性を向上させることができる。
- ③電荷減衰の遅い粒子とすることにより、安定性、特にメモリー性に優れる画像表示装置が得られる。
- 10 ④0℃における表面硬さに対する100℃における表面硬さの比を制御した粒子とすることにより、安定性、特に温度変化への対応に優れる画像表示装置が得られる。
- ⑤破断強さを制御した粒子とすることにより、安定性、特に温度変化への対応に優れる画像表示装置が得られる。
- 15 ⑥アイソット衝撃強さ（ノッチ付き）を制御した粒子とすることにより、安定性、特に温度変化への対応に優れる画像表示装置が得られる。
- ⑦テーバー摩耗量を制御した粒子とすることにより、安定性、特に温度変化への対応に優れる画像表示装置が得られる。
- 20 ⑧引張弾性率を制御した粒子とすることによって、安定性、特に繰返し耐久性に優れた画像を表示できる画像表示装置が得ることができる。
- ⑨曲げ弾性率を制御した粒子とすることによって、安定性、特に繰返し耐久性に優れた画像を表示できる画像表示装置が得ることができる。
- ⑩引裂強さを制御した粒子とすることによって、安定性、特に繰返し耐久性に優れた画像を表示できる画像表示装置が得ることができる。
- 25 ⑪母粒子と子粒子からなる複合粒子とすることにより、低い駆動電圧で繰返し耐久性に優れた画像を表示することができ、安価で、かつ、安定性向上と駆動電圧低減の両立を達成した画像表示装置が得られる。
- ⑫微粒子を荷電制御剤の溶液により表面処理した粒子とすることによって、粒子への帶電性の付与が充分に行なわれ、電界を形成した際に

粒子の理想的な飛翔が行なわれ、コントラストが十分で良好な画像が安定して得られる。

⑬樹脂を溶解した溶液を噴霧することによって樹脂コーティングした粒子とすることにより、粒子の凝集が防止され、繰り返し表示に対する寿命の長い、安定性に優れる画像が容易に得られる。
5

⑭球形の中心成分の外層に、中心成分とは屈折率の異なる成分からなる1層以上の樹脂層を持つ粒子とすることにより、小さい駆動電圧で白色が明瞭に表示され、応答速度が速く、繰り返し表示に対する寿命の長い画像表示装置が得られる。

10 ⑮不定形粒子を内包し、該不定形粒子の周囲に該不定形粒子とは屈折率の異なる成分からなる1層以上の樹脂構造を持つ球形粒子とすることにより、小さい駆動電圧で白色が明瞭に表示され、応答速度が速く、繰り返し表示に対する寿命の長い画像表示装置が得られる。

15 ⑯アクリル系モノマー、メタクリル系モノマーおよびスチレン系モノマーから選ばれた1種以上のモノマーを重合してなる樹脂成分を含有する粒子とする、正負の性格付けと表面荷電密度の確保が容易であり、モノマーの選択と配合割合により帯電の制御が可能であり、応答速度が速く、繰り返し表示に対する寿命も長い画像表示装置が得られる。

20 ⑰2種以上の色及び帯電特性の異なる粒子からなる場合において、2粒子間の表面荷電密度の差を $5 \sim 150 \mu C / m^2$ とすることにより、電界を形成した際に粒子の理想的な飛翔が行なわれ、コントラストが十分でムラのない良好な画像が安定して得られる。

本発明の画像表示用粒子は用いた画像表示装置は、ノートパソコン、PDA、携帯電話などのモバイル機器の画像表示部、電子ブック、電子新聞などの電子ペーパー、看板、ポスター、黒板などの掲示板、コピー機、プリンター用紙代替のリライタブルペーパー、電卓、家電製品の画像表示部、ポイントカード等のカード画像表示部などに用いられる。

請求の範囲

1. 少なくとも一方が透明な対向する基板間に、1種以上の粒子を封入し、この基板間に電界を与えて、前記粒子を飛翔移動させて画像を表示させる画像表示装置において用いられる画像表示用粒子であって、少なくとも1種の粒子が、以下の要件の何れか1以上を満たすものである、画像表示用粒子。

(1) 樹脂でコーティングされたものである

(2) 下記式に示される、粒子径分布のスパン (Span) が5未満である

$$\text{Span} = (d_{0.9} - d_{0.1}) / d_{0.5}$$

(但し、粒子径分布で、 $d_{0.1}$ はこれ以下の粒子の比率が10%である粒子径 (μm)、 $d_{0.5}$ は粒子の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径 (μm)、 $d_{0.9}$ はこれ以下の粒子の比率が90%である粒子径 (μm) である。)

(3) 粒子の表面と1mmの間隔をもって配置されたコロナ放電器に、8KVの電圧を印加してコロナ放電を発生させて表面を帯電させた場合に、0.3秒後における前記粒子の表面電位が300Vより大きい
(4) 0°Cにおける表面硬さに対する100°Cにおける表面硬さの比が1.7以下である

(5) 破断強さが20MPa以上である

(6) アイゾット衝撃強さ(ノッチ付き)が100J/m以上である

(7) テーバー摩耗量が22mg以下である

(8) 引張弾性率が24.5MPa以上である

(9) 曲げ弾性率が44.1MPa以上である

(10) 引裂強さが100kg/cm以上である

(11) 母粒子と少なくとも1種の子粒子とから構成された複合粒子である

(12) 微粒子を荷電制御剤の溶液により表面処理して得られたものであ

る

(13) 粒子に樹脂を溶解した溶液を噴霧することによって樹脂をコーティングしたものである

(14) 球形の中心成分の外層に、中心成分とは屈折率の異なる成分からなる 1 層以上の樹脂層を樹脂をコーティングすることにより形成したものである

(15) 不定形粒子を内包し、該不定形粒子の周囲に不定形粒子とは屈折率の異なる成分からなる 1 層以上の樹脂層を樹脂をコーティングすることにより形成したものである

(16) アクリル系モノマー、メタクリル系モノマーおよびスチレン系モノマーから選ばれた 1 種以上のモノマーを重合してなる樹脂成分を含有するものである

2 . 2 種以上の色及び帶電特性の異なる粒子の混合物である請求項 1 の画像表示用粒子。

3 . 下記式で表される溶剤不溶率が 50 %以上である請求項 1 の画像表示用粒子。

$$\text{溶剤不溶率 (\%)} = (B / A) \times 100$$

(但し、A は粒子の溶剤浸漬前重量、B は良溶媒中に粒子を 25 °C で 24 時間浸漬した後の重量を示す)

4 . 球形である請求項 1 の画像表示用粒子。

5 . 吸水率が 3 質量 %以下である請求項 1 の画像表示用粒子。

6 . 平均粒子径 $d_{0.5}$ が 0.1 ~ 50 μm である請求項 1 の画像表示用粒子。

(但し、 $d_{0.5}$ は、粒子径分布で粒子の 50% がこれより大きく、 50% がこれより小さいという粒子径 (μm) である。)

7. キャリヤを用いてブローオフ法により測定・算出した表面電荷密度が絶対値で $5 \sim 150 \mu C/m^2$ の範囲であり、且つ粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ が $0.1 \sim 50 \mu m$ である請求項 1 の画像表示用粒子。

(但し、 $d_{0.5}$ は、粒子径分布で粒子の 50% がこれより大きく、 50% がこれより小さいという粒子径 (μm) である。)

10 8. 白色及び／又は黒色である請求項 1 の画像表示用粒子。

9. J I S K 7 2 1 5 に準じて測定した $25^\circ C$ における表面硬さが 40 度以上である請求項 1 の画像表示用粒子。

15 10. 2 種以上の色及び帯電特性の異なる各粒子の、同じキャリヤを用いてブローオフ法により測定・算出した表面電荷密度の差が絶対値で $5 \sim 150 \mu C/m^2$ の範囲であり、且つ粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ が $0.1 \sim 50 \mu m$ である請求項 2 の画像表示用粒子。

(但し、 $d_{0.5}$ は、粒子径分布で粒子の 50% がこれより大きく、 50% がこれより小さいという粒子径 (μm) である。)

20 11. 2 種以上の色及び帯電特性の異なる各粒子の表面と $1 mm$ の間隔をもって配置されたコロナ放電器に、 $8 KV$ の電圧を印加してコロナ放電を発生させて表面を帯電させた場合に、 0.3 秒後における表面電位の各粒子間の差が $100 V$ 以下である請求項 2 の画像表示用粒子。

25 12. 2 種以上の色及び帯電特性の異なる各粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$

の内の最大値（A）に対する最小値（B）の比（A／B）が50以下である請求項2の画像表示用粒子。

（但し、 $d_{0.5}$ は、粒子径分布で粒子の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径（ μm ）である。）

5

13. 少なくとも表面が、荷電制御剤を添加した樹脂で形成されてなる請求項1の画像表示用粒子。

14. 荷電制御剤が、ニグロシン化合物、樹脂酸变成アジン、樹脂酸变成アジン化合物、4級アンモニウム塩、サリチル酸系金属錯体、フェノール系縮合物、含金属アゾ化合物およびトリフェニルメタン誘導体から選ばれた少なくとも一種の化合物である請求項13の画像表示用粒子。

15. 粒子が、微粒子を荷電制御剤の溶液により表面処理して得られたものであり、且つ該荷電制御剤がニグロシン化合物、樹脂酸变成アジン、樹脂酸变成アジン化合物、4級アンモニウム塩、サリチル酸系金属錯体、フェノール系縮合物、含金属アゾ化合物およびトリフェニルメタン誘導体から選ばれた少なくとも一種の化合物である請求項1の画像表示粒子。

16. 粒子が、微粒子を荷電制御剤の溶液により表面処理して得られたものであり、且つ該表面処理が、溶剤に荷電制御剤を溶解した液に微粒子を添加した後、濾過により分離された微粒子を乾燥するものである請求項1の画像表示粒子。

17. 粒子が、樹脂でコーティングされたものであり、且つ樹脂のコーティング量が、コーティングされる粒子に対して0.01～30重

量%である請求項1の画像表示用粒子。

18. 粒子が、樹脂でコーティングされたものであり、且つ樹脂コーティング粒子のコーティング前の平均粒子径 $d_{0.5}$ を r_a 、コーティング後の平均粒子径を r_b とした時、粒子径の変化率 $R = r_b / r_a$ が5以下である請求項1の画像表示用粒子。
5 (但し、 $d_{0.5}$ は、粒子径分布で粒子の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径(μm)である。)

19. 粒子が、母粒子と少なくとも1種の子粒子とから構成された複合粒子であり、且つ該子粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ (A)に対する該母粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ (B)の比率(B/A)が20以上である請求項1の画像表示用粒子。
10 (但し、 $d_{0.5}$ は、粒子径分布で粒子の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径(μm)である。)

20. 粒子が、母粒子と少なくとも1種の子粒子とから構成された複合粒子であり、且つ該子粒子の平均粒子径 $d_{0.5}$ が1μm以下である請求項1の画像表示用粒子。
20 (但し、 $d_{0.5}$ は、粒子径分布で粒子の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径(μm)である。)

21. 粒子が、母粒子と少なくとも1種の子粒子とから構成された複合粒子であり、且つ該母粒子の下記式で表される粒子径分布Spanが5未満である請求項1の画像表示用粒子。
25

$$\text{Span} = (d_{0.9} - d_{0.1}) / d_{0.5}$$

(但し、粒子径分布で、 $d_{0.1}$ はこれ以下の粒子の比率が10%である粒子径(μm)、 $d_{0.5}$ は粒子の50%がこれより大きく、50%

がこれより小さいという粒子径 (μm)、 $d_{0.9}$ はこれ以下の粒子の比率が 90 % である粒子径 (μm) である。)

22. 粒子が、母粒子と少なくとも 1 種の子粒子とから構成された複合粒子であり、且つ該母粒子と該子粒子が、メカノケミカル法、メカノフェュージョン法、グラフト法のいずれかの方法で複合化されている請求項 1 の画像表示用粒子。

23. 粒子が、球形の中心成分の外層に、中心成分とは屈折率の異なる成分からなる 1 層以上の樹脂層を樹脂をコーティングすることにより形成したものであり、且つ白色である請求項 1 の画像表示用粒子。

24. 粒子が、不定形粒子を内包し、該不定形粒子の周囲に不定形粒子とは屈折率の異なる成分からなる 1 層以上の樹脂層を樹脂をコーティングすることにより形成したものであり、且つ白色である請求項 1 の画像表示用粒子。

25. 粒子が、体積固有抵抗で $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の絶縁性粒子である請求項 1 の画像表示用粒子。

26. 少なくとも一方が透明な対向する基板間に、1 種以上の粒子を封入し、この基板間に電界を与えて、前記粒子を飛翔移動させて画像を表示させる画像表示装置であって、該粒子として請求項 1 で得られた画像表示用粒子を用いてなる画像表示装置。

27. 対向する基板間の空間における粒子の体積占有率が 10 ~ 80 % である請求項 26 の画像表示装置

2 8 . 対向する基板間の空隙が、25°Cにおける相対湿度が60%RH以下の気体で満たされている請求項26の画像表示装置

2 9 . 対向する基板間に位置する隔壁により形成された複数の表示セルからなる請求項26の画像表示装置

3 0 . 隔壁が、スクリーン印刷法、サンドブラスト法、感光体ペースト法、アディティブ法のいずれかで形成されたものである請求項29の画像表示装置

10

3 1 . 隔壁が、片リブ構造である請求項29の画像表示装置

図 1



図 2

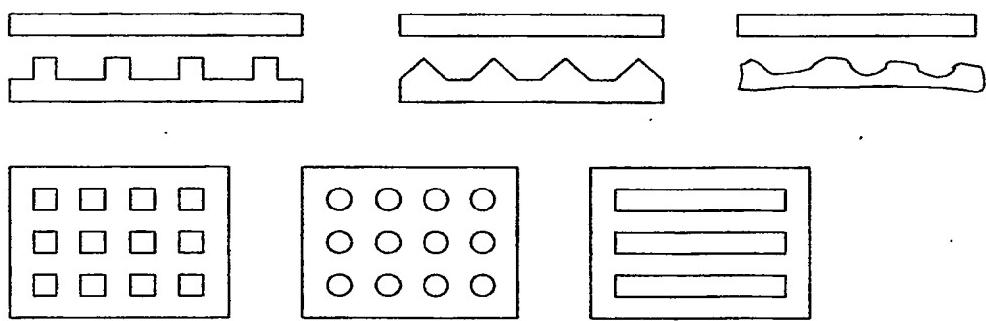


図 3

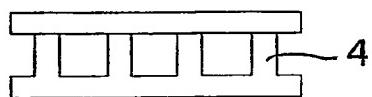


図 4

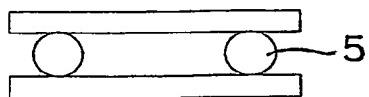


図 5

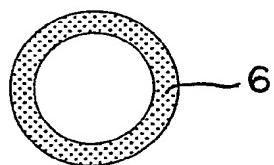


図 6

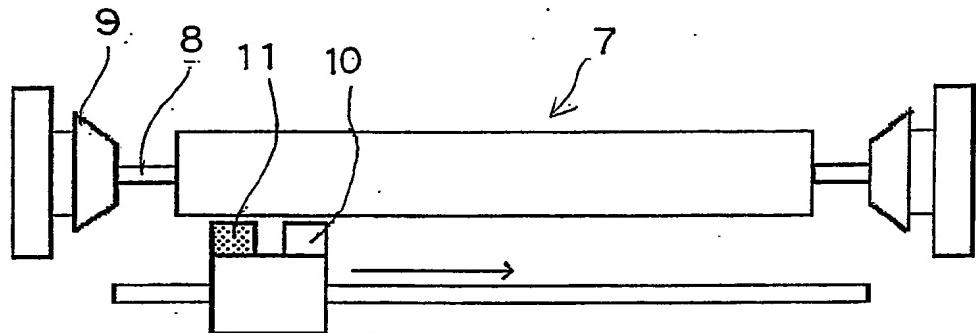


図 7

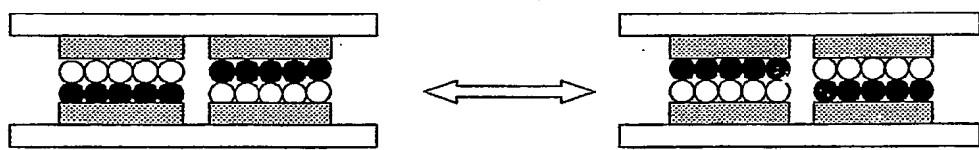


図 8

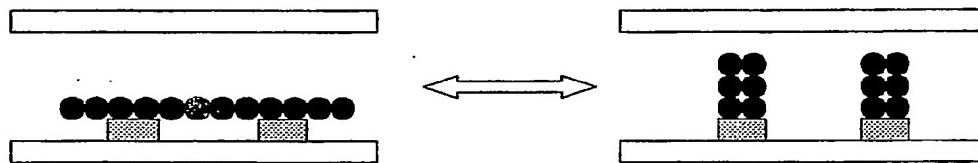


図 9

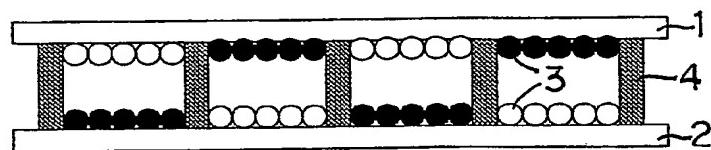


図 10

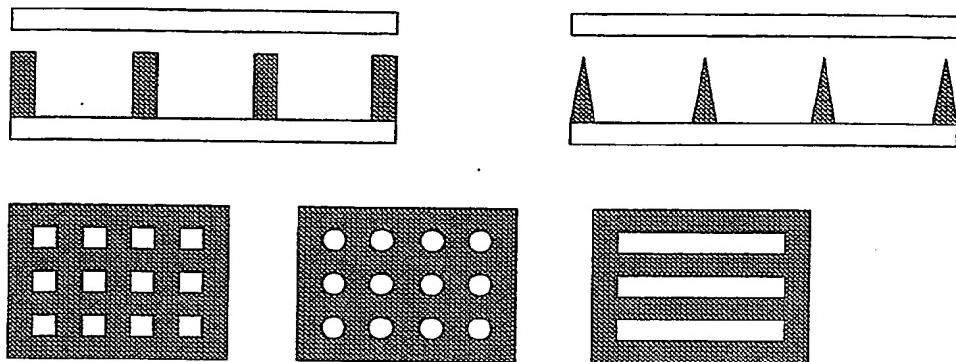


図 1 1

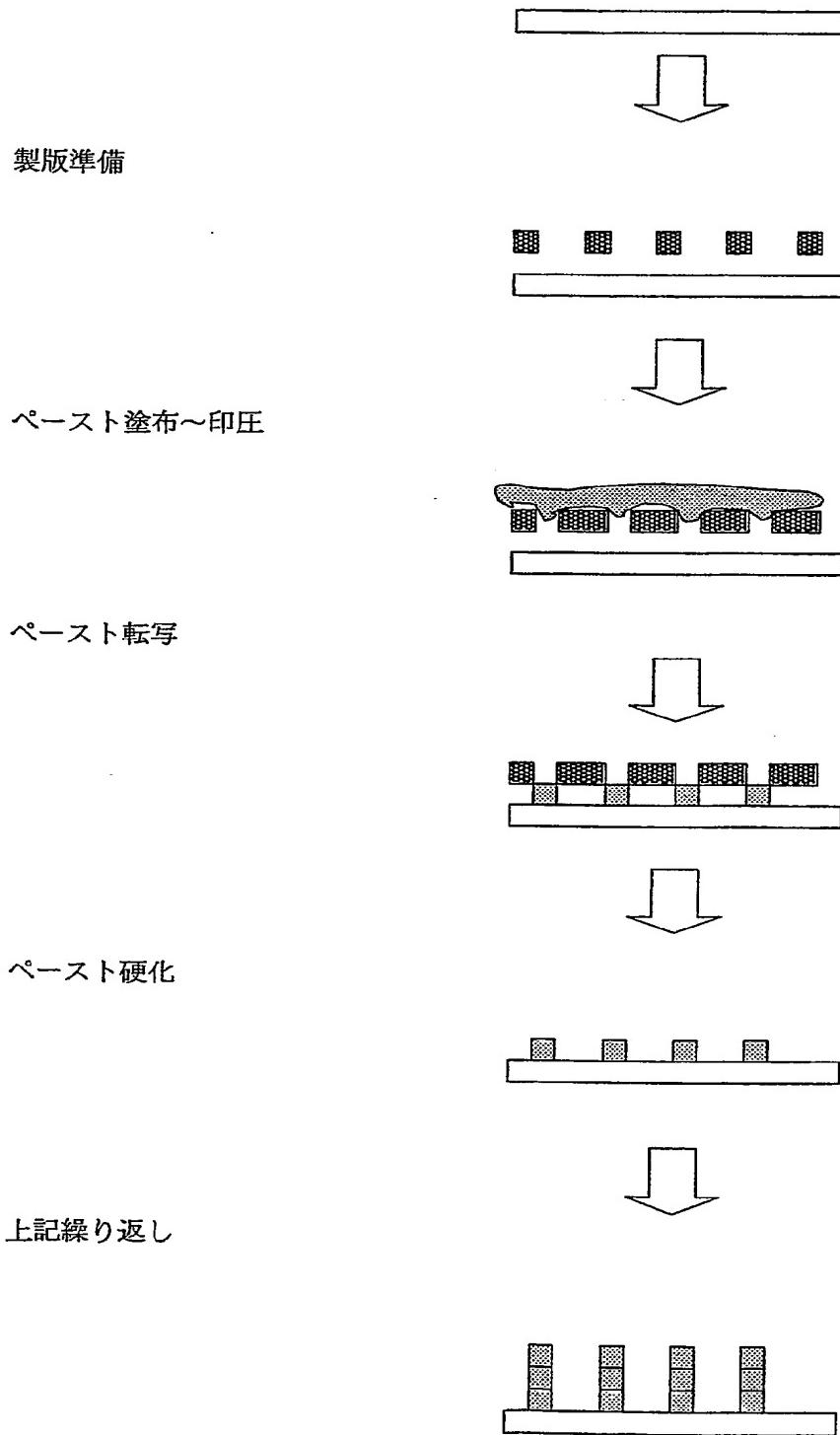


図 1 2

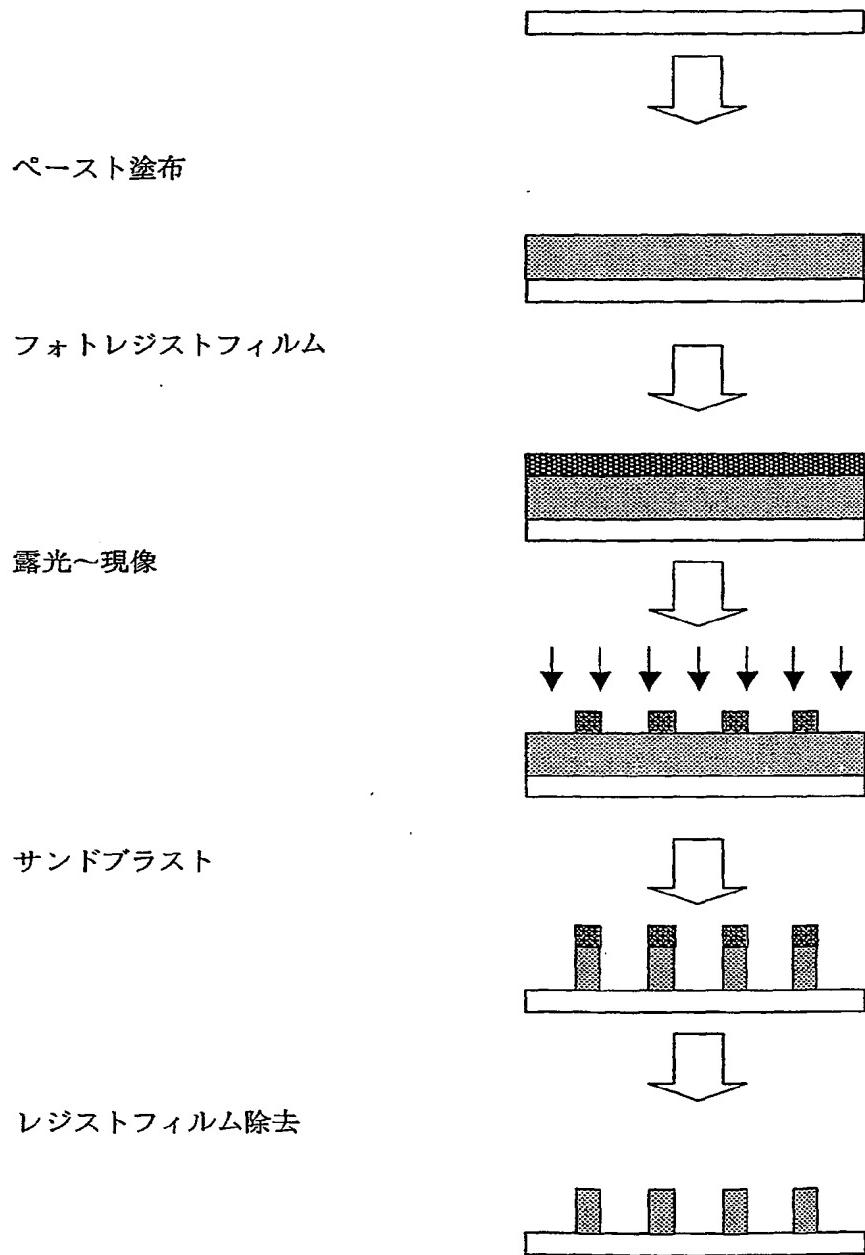


図 1 3

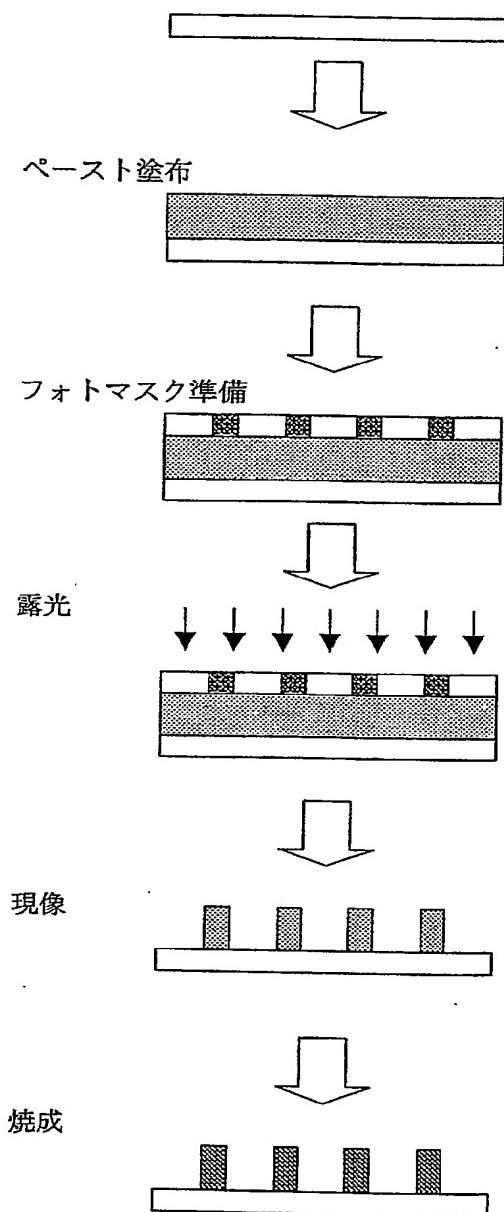


図 14

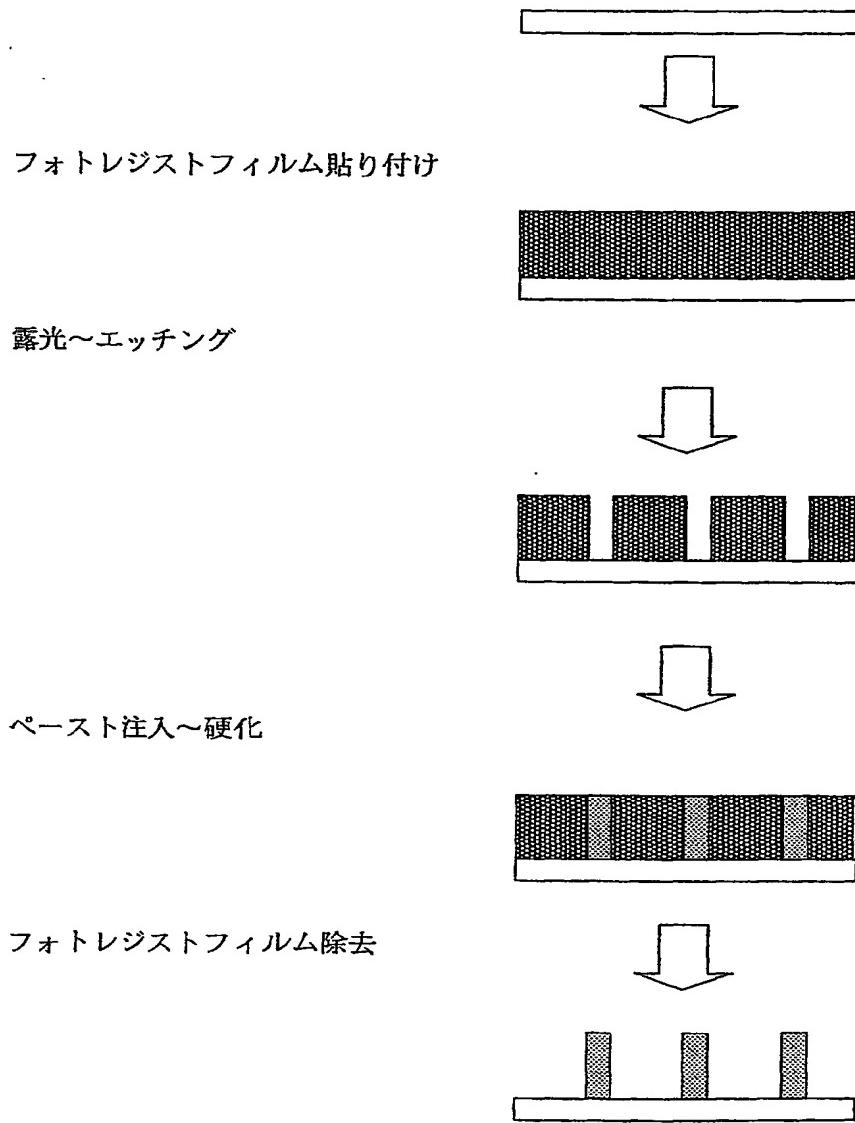
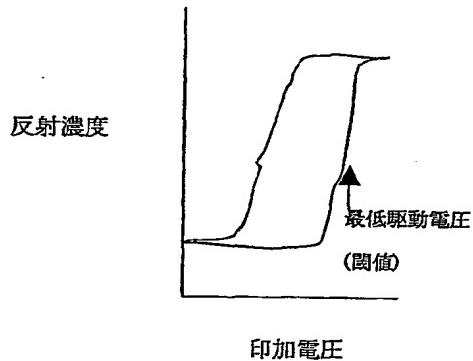


図 15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' G02F1/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' G02F1/17

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-33833 A (Ricoh Co., Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01), Par. Nos. [0103], [0112] to [0115], [0121], [0132] (Family: none)	1-2, 4, 6, 8, 12-13, 25-27, 29-31 3, 5, 7, 9-11, 14-24, 28
X A	JP 2001-215539 A (Minolta Co., Ltd.), 10 August, 2001 (10.08.01), Par. Nos. [0093], [0108] to [0110], [0114] (Family: none)	1-2, 4, 6, 8, 12-14, 26, 29-31 3, 5, 7, 9-11, 15-25, 27-28
P, X	JP 2002-202531 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 6, 8, 13, 26

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 November, 2002 (27.11.02)Date of mailing of the international search report
10 December, 2002 (10.12.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09620

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2002-236300 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Par. Nos. [0218], [0221], [0227] (Family: none)	1,2,4,6,8, 12-13,17-18, 23,26-27, 29-31

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/09620

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. 7 G02F 1/17

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. 7 G02F 1/17

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-33833 A(株式会社リコー) 2001.02.09, 第【0103】、【0112】～【0115】、【0121】、【0132】段落 (ファミリーなし)	1-2, 4, 6, 8, 12 -13, 25-27, 29 -31 3, 5, 7, 9-11, 1 4-24, 28
A		
X	JP 2001-215539 A(ミノルタ株式会社) 2001.08.10, 第【0093】、【0108】～【0110】、【0114】段落 (ファミリーなし)	1-2, 4, 6, 8, 12 -14, 26, 29-31 3, 5, 7, 9-11, 1 5-25, 27-28
A		

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 27. 11. 02	国際調査報告の発送日 10.12.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 三橋 健二  2 X 2912 電話番号 03-3581-1101 内線 3294

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/09620

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
PX	JP 2002-202531 A(富士ゼロックス株式会社)2002.07.19, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6, 8, 13, 26
PX	JP 2002-236300 A(富士ゼロックス株式会社)2002.08.23, 第【0218】、【0221】、【0227】段落 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6, 8, 12-13, 17-18, 23, 26-27, 29-31